

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. *Über die Emission der Phosphore I.
Verhalten des Samariums in Sulfiden und
Sulfaten;*

von R. Tomaschek

(Hierzu Tafel IX bis XI)

1.¹⁾ In einer früheren Arbeit²⁾ wurde in der Untersuchung des Baues der Phosphoreszenzspektren der seltenen Erden ein Weg gefunden, der für die Erforschung sowohl der chemischen Struktur der Phosphore und der für die Emission maßgebenden Vorgänge in den Zentren, als auch für die Kenntnis vom Aufbau der seltenen Erden selbst aufschlußreich zu werden versprach und der bereits bis zu einem gewissen Grade daselbst verfolgt wurde. Ein weiterer Fortschritt verlangte vor allem eine genauere Untersuchung der Spektren, um weitergehende und vielleicht sogar quantitative Schlüsse zu erlauben.³⁾

Es war zu vermuten, daß viele der in der früheren Arbeit angegebenen Linien sich noch weiter würden auflösen lassen. Durch die Anwendung eines großen Spektrographen konnte eine weitere Auflösung tatsächlich in vielen Fällen erreicht werden und es ist anzunehmen, daß in der vorliegenden Untersuchung die Linien alle vollständig getrennt sind, soweit es sich nicht etwa um besondere Feinstrukturen handeln sollte.

1) Bei der Durchführung vorliegender Arbeit stand mir eine Unterstützung von seiten der „Deutschen Gesellschaft für Wissenschaften und Künste in der tschecho-slovakischen Republik“ zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte. Der experimentelle Teil der Arbeit ist zum größten Teile im radio-logischen Institut der Universität Heidelberg in den Jahren 1924–27 ausgeführt worden.

2) Ann. d. Phys. 75. S. 109. 1924; im folgenden als A I bezeichnet; Ann. d. Phys. 75. S. 561 1924; im folgenden als A II bezeichnet.

3) Auch eine inzwischen erschienene Arbeit von M. Travniček, Ann. d. Phys. 79. S. 237. 1926, zeigte keine weitere Auflösung der Spektren.

Eine zweite Erweiterung der früheren Ergebnisse wurde erreicht durch Ausdehnung der Untersuchungen auf möglichst viele verschiedene Grundmaterialien. Außer den Erdalkalioxyden und -sulfiden wurden auch andere Oxyde, ferner Sulfate und Fluoride in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dies gestattete vor allem nun auch eine genauere Untersuchung der in der früheren Arbeit aufgefundenen Zusammenhänge mit den chemischen und kristallographischen Eigenschaften des Grundmaterials.

In dem vorliegenden ersten Teile sind nur die experimentellen Tatsachen, soweit sie die Sulfide und Sulfate betreffen, beschrieben. Eine Behandlung der Beziehungen der einzelnen Spektren untereinander, sowie der Gesetzmäßigkeiten in den einzelnen Spektren erfolgt erst in einem zusammenfassenden Schlußteil, nach Mitteilung der an Oxyden und Fluoriden, sowie an Mischphosphoren erhaltenen Ergebnisse.

2. Die folgenden Untersuchungen wurden zunächst in der Hauptsache auf die Spektren des Samariums beschränkt. Es geschah das, weil das Samarium, wie früher untersucht, nur eine einzige zusammengehörige Liniengruppe besitzt, die erhaltenen Spektren also tatsächlich die verschiedenen Möglichkeiten der Emission für eine eindeutig bestimmte Bindungsart des Samariumatoms wiedergeben.¹⁾ Hierzu kommt, daß die Spektren sehr übersichtlich gebaut sind und sich über einen kleinen Bereich erstrecken, so daß es möglich war, selbst bei großer Dispersion das gesamte Samariumspektrum auf einmal zu erhalten. Schließlich ist das Samarium so außerordentlich phosphoreszenzfähig, daß es durch Verunreinigungen nur wenig beeinträchtigt wird und im Gegenteil die Spektren verunreinigender anderer Metalle unterdrückt. Solche Verunreinigungen anderer seltener Erden waren übrigens in den von mir in dieser Untersuchung benutzten Präparaten nicht merklich, und ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Hofrat Freiherrn Auer von Welsbach danken, der mir seine reinsten Präparate zur Verfügung stellte, so daß den mitgeteilten Spektren ein großer Grad von Definiertheit zukommt.

3. *Versuchsanordnung.* — Die Untersuchung wurde ermög-

1) A II, S. 582.

Recd
11/17/27

licht
spektr
folgen
und
Breite
spektr
Glimm
Spalt
perat
konst
Temp
wohl
30 M
gedel
Spalt
viele
Leuc
das
gehen
aber
versch
gleich
nicht
gabe
heite
helle
nahr
Vert

die
tisch
halt
phot
mit
von
star
Abs
gut
Kup

licht durch die Verwendung eines großen lichtstarken Glaspktrographen mit drei Glasprismen von Steinheil. Die im folgenden wiedergegebenen Aufnahmen haben Originalgröße und sind durchweg mit dem Telesystem aufgenommen. Die Breite des Spaltes variiert von 0,02—0,2 mm. Als Vergleichsspektrum wurde das Neon- und Argonspektrum, wie es eine Glimmlampe liefert, genommen, und zwar stets mit der gleichen Spaltbreite, wie bei den Phosphoreszenzaufnahmen. Die Temperatur des Raumes blieb während der Aufnahmen so weit konstant, daß eine merkliche Verwaschung der Linien durch Temperaturschwankungen nicht beobachtet werden konnte, obwohl die Dauer der Aufnahmen, die im allgemeinen 20 bis 30 Minuten betrug, manchmal auch auf mehrere Stunden ausgedehnt wurde. Da die leuchtende Phosphorfläche auf den Spalt mit Hilfe eines Kondensors abgebildet wurde, zeigen viele der Aufnahmen auch die Ungleichmäßigkeiten in der Leuchthelligkeit der einzelnen Teile des Phosphormaterials, das wegen der eintretenden Druckzerstörung nicht zu weitgehend pulverisiert werden konnte. Da dieser Umstand es aber gestattet, auf einer Aufnahme nebeneinander Stellen sehr verschiedener Belichtungszeit abzubilden, wurde diese Ungleichmäßigkeit in der Beleuchtung des Spaltes im allgemeinen nicht beseitigt und auch auf den Tafeln wurden zur Wiedergabe solche Spektren ausgewählt, welche möglichst viele Einzelheiten erkennen lassen. Wenn es erwünscht war, gleichmäßig helle Spektrallinien zu erhalten, genügte es, während der Aufnahme von Zeit zu Zeit den Kondensor ein wenig in der Vertikalen zu verschieben.

Nachdem die früheren Untersuchungen gezeigt hatten, daß die Phosphoreszenzspektren des längeren Nachleuchtens identisch sind mit den während der erregenden Bestrahlung erhaltenen, wurde im folgenden stets während der Erregung photographiert. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, welche mit verkupferten Goerz-Scheinwerferkohlen bei einem Strom von 30—50 Wb. gebrannt wurde. Das durch einen sehr lichtstarken Quarzkondensor gesammelte Licht durchsetzte einen Absorptionstrog, in welchem zwischen zwei, etwa 1 mm dünnen, gut ultraviolettdurchlässigen Spiegelglasscheiben verdünnte Kupfersulfatlösung, die mit etwas Schwefelsäure angesäuert

war, langsam durchströmte. Hierauf folgte ein Filter aus 2 Scheiben von *VUV*-Glas. Das Gebiet des erregenden Lichts reichte so von etwa 400—280 μ . Es wurde nach der kurzwelligen Seite hauptsächlich durch die Absorption des *VUV*-Glases begrenzt. Für die im vorliegenden beschriebenen Sulfid- und Sulfatphosphoreszenzen zeigte es sich in allen Fällen zur Erregung ausreichend. Vor dem Spalt des Spektrographen befand sich ein Trog mit Kaliumbichromatlösung, welche für den untersuchten Spektralbereich durchsichtig ist, aber gestreutes und reflektiertes violettes und ultraviolettes Licht wirksam absorbierte. Versuche mit Erregung durch Kathodenstrahlen, die ebenfalls in größerer Zahl angestellt wurden, und deren Durchführung, wie früher angegeben¹⁾, erfolgte, zeigten keine abweichenden Resultate.

Die Phosphore befanden sich für die Messungen bei tiefen Temperaturen in Quarzröhrchen von etwa 15 mm Durchmesser, welche einen Aluminiumstab enthielten, dessen oberes Drittel etwas abgedreht war, so daß in den entstehenden Zwischenraum zwischen Stab und Röhrchenwand der Phosphor gefüllt werden konnte. Diese Röhrchen wurden nach der Füllung gut verkittet und in ein doppelwandiges Vakuumgefäß aus geschmolzenem Quarz getaucht, in welches die flüssige Luft gefüllt wurde, und zwar so, daß sie nur bis an den unteren Rand des Phosphors reichte. Es zeigte sich nämlich, daß die verwendete flüssige Luft eine große Zahl sehr scharfer Absorptionsstreifen im Rot und Gelb besaß, die wohl organischen Verunreinigungen angehören. Für die Aufnahme bei gewöhnlicher Temperatur wurde entweder das Vakuumgefäß entfernt, oder der Phosphor in einem mit einer Quarzplatte verschlossenen Trog, der auch heizbar war, untergebracht.

Die effektiven Temperaturen der leuchtenden Phosphorschicht dürften infolge der großen Konzentration des erregenden Lichtes höher als die gemessenen sein. Es zeigte sich jedenfalls, vor allem aus der Temperaturabhängigkeit der Leuchtintensität, daß nicht so sehr das Momentanleuchten, als das Leuchten von Dauerzentren kurzer Dauer den Hauptteil des emittierten Lichtes bildeten. Durch die infolge des Rot- und

1) A I, S. 114.

Ultrarotgehaltes des gefilterten erregenden Lichtes bewirkte Ausleuchtung dürfte diese Beteiligung der kurzen Zentren noch wesentlich gesteigert gewesen sein.

A. Sulfidphosphore

4. *Die Spektren der Sulfide.* — Im folgenden seien zunächst die Spektren des Samariums in den Sulfidphosphoren mitgeteilt. Als Grundmaterial wurde verwendet MgS , CaS , SrS , BaS und ZnS . Die Herstellung der Phosphore erfolgte, soweit nicht schon in der ersten Arbeit untersuchte Präparate verwendet wurden, in der daselbst angegebenen Weise. Die nach der Methode von Lenard-Klatt hergestellten Erdalkalisulfide sind also noch stark sulfathaltig. Es war das einer der Gründe, auch die Phosphoreszenz der Sulfate genauer zu untersuchen, um über die Einheitlichkeit der gefundenen Sulfidspektren klären zu sein. Obwohl, wie Abteilung B der vorliegenden Arbeit zeigt, die Sulfate sehr helle Phosphoreszenzspektren des Samariums geben, hat sich der Sulfatgehalt der Sulfidphosphore nicht störend gezeigt, und selbst die hellsten Sulfatlinien sind in den Sulfidspektren auch nicht andeutungsweise und zwar auch nicht im Momentanleuchten aufgetreten. Dieses Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als bereits die minimalsten Spuren von Oxyd sich durch das Oxydspektrum verraten.¹⁾

Die Tafel IX zeigt die direkten Aufnahmen, um einen genaueren Begriff von dem Aussehen der Spektren und ihrer schwer zu beschreibenden mehr oder weniger großen Schärfe, sowie dem Verhalten des kontinuierlichen Untergrundes zu geben. Tafel IX, Bild 1 zeigt die Spektren bei Zimmertemperatur, Tafel IX, Bild 2 bei etwa -150° .

Die Tabb. 1—5 geben die erhaltenen Messungsergebnisse wieder²⁾. Die Genauigkeit der Messungen, die mittels eines Zeiss'schen Komparators vorgenommen wurden, beträgt im Mittel 1 \AA ; bei den scharfen Linien, vor allem in MgS und ZnS und bei tiefen Temperaturen zeigten die Messungen Fehlergrenzen von etwa $0,3 \text{ \AA}$. Bei den unscharfen, vor allem den schwachen Linien, ist die Genauigkeit etwas geringer und die Fehlergrenze kann da wohl bis 3 \AA steigen. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte durch graphische Interpolationen aus

1) A I, S. 127.

2) Abkürzungen: f. = scharf; s. = sehr; z. = ziemlich.

Z. T.

Nr.	λ in Å	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	λ
1	6720	1	diff.		
2	6700	3	"		
3	6678	2	"		
4	6658	3	—	{ langwellige Kante einer mit 5 verbundenen Bande	
5	6644	2	diff.		
6	6631,8—(6628)—6623,9	4	s. diff.		
7	6620,5	2	f.		
8					
9	6611,6	4	f.		
10	6602	2	f.		
11	6000,3—6597,5—6594,0	5	z. f.		
12	6583,3	4	etw. diff.		
13	6573,0—6569,3—6565,8	8	z. f. breit		
14					
15					
16	6544,5	4	diff.		
17					
18					
19	6525,8—6521,6—6517,8	7	breit		
20	6483,8	3	etw. diff.		6524,4
21	6473,7	2	s. diff.		
22	6437,2	2	etw. diff.	verbunden mit 20 hier endet der mittelschw. [Untergrund verbund. m. 21]	
23	6431,8	3	diff.		
24	6406	2	etw. diff.		
25	6218	2	diff.		
26	6199	1	"		
27	6180	1	"		
28	6170	1	s. diff.	zusammenhängend mit 29	
29	6158	1	"		
30	6138,0—(6134,6)—6131,2	3	"	{ viell. doppelt; längerwell. kompl. u. d.	6138—
31	6124,8	2	f.		
32	6112,0	6	z. f.		
33					
34	6101,2	8	"		
35	6090,8	2	"		
36	6080,1	3	"		
37	6071,0	1	diff.	vielleicht doppelt	
38					
39	6050,7	7	z. f.		
40					
41	6040,0	5	"		
42	6018,0	3	diff.	{ nach kurzen λ verwaschen bis 6008	
43	5989	0			
44	5982	1			
45	5972,4	3	etw. diff.	{ bei 596 Ende des kont. Spektrums	
46	5964	2	diff.		
47	5942	0	s. diff.		
48	5912	1	diff.		

MgSSm

-150°

λ in Å	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
				14877
				14921
				14970
				15027
6627	1	s. diff.	angedeutet	15086
				15100
6613,7	4	s. f.		15116
				15121
				15143
6600,0	5	s. f.		15147
6587,3	4	f.		15176
6571,7	8	f.		15213
6564,0	1	f.		15230
6558,2	1	f.		15244
6545,5	4	f.		15273
6533,8	2	f.		15301
6529,4	1	f.		15311
6524,4—6522,8—6520,3	9		nach längeren λ steil	15327
6483,7	4	f.	[abfallend]	15419
				15443
				15530
				15543
				15606
				16078
				16127
				16177
				16203
				16235
6138—(6136)—6134	1	s. diff.		16293
6127,6	2	f.	nach kürzeren λ lang-	16315
6116,0	7	etw. breit	[sam abfallend]	16346
6108,2	4	etw. unf.		16367
6103,8	5	"	verbunden mit 33	16379
6093,2	3	f.		16407
6081,6	2	f.		16438
6073,9	2	f.		16459
6060,8	1	s. f.		16495
6052,0	9	f.		16519
6045,5	1	f.		16537
6040,3	4	f.		16551
6017,8	3	f.		16613
				16693
				16712
				16739
				16763
				16825
				16910

Tabelle 1. MgSSm

Nr.	λ in Å	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	λ in
49	5836	2	s. diff.		5841,5—(58
50	5808	0	diff.		57
51	5790	1	"		5784,3—(57
52	5760,7	3	etw. diff.		57
53	5740,2—5732,8—5725,9	10	diff. s. breit	wohl doppelt	57
54					57
55	5715,8	1	z. f.	verbunden mit 53	57
56	5707,3			langwelliges Ende einer mit	57
57	5695,5	6	f.	[57 verbundenen Bande	56
58					56
59					56
60	5686,0	9	z. f.	{ zwischen 60 und 63 starker Untergrund	56
61					56
62					56
63	5667,3	4	f.		56
64	5634,7	2	diff.		56
65	5622,0	4	f.		56
66	5606,3	2	diff.	560 Ende d. kont. Spekt.	56
67	5574,0	4	f.		56

Tabelle 2. MgSSm

Z. T.

Nr.	λ	Int. ¹⁾	Beschaffen- heit	Anmerkung	λ in
1					6
2	6636—6630—6627	2	diff.	vielleicht doppelt	6
3	6611	4	"		6
4					6
5					6
6	6588—6576—6571	5	"	merklicher Untergrund	6579,
7					6
8	6563—6556—6548	4	"		6
9					6
10					6
11	6519—6516—6512	4	etw. unf.		6
12					6
13					6
14	6500—6497—6492	2	diff.		6
15	6485—6477—6471	5	"		6
16					6
17	6450—6445—6439				6
18	6430—6427—6417				6

1) Zu diesen Intensitätsangaben (aus den Aufnahmen geschätzt), vergleiche

1. MgSSm (Fortsetzung)

λ in Å	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
581,5—(5838)—5836,1	1	s. diff.		17124
				17213
5784,3—(5781)—5778,3	1	"	{ etw. unf. nach kürzeren λ	17293
5762,7	4	"		17348
5736,7	7	f.		17427
5733,8	10	f.		17436
		etw. diff.		17490
5703,3	2	diff.		17529
5697,8	8	f.		17546
5693,5	2	f.		17559
5690,8	2	f.		17567
5687,0	7	f.		17579
5677,9	2	f.		17607
5672,4	1	f.		17624
5664,8	4	f.		17648
				17742
				17782
				17832
				17935

2. LaSSm (h-Spektrum)

— 150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
6638	2	diff.	verbunden mit 2	15061
6628,5	3	"		15082
6615	4	"	etwas verbunden mit 4	15113
6607,4	3	"		15130
6598,5	2	f.		15151
6579,8—6570,8	4	diff.	{ nach längeren λ langsam abfallend	15194
				15214
6563,8	2	"	verbunden mit 8	15231
6555,0	3	etw. diff.	gegen kürzere λ steil	15251
6540,6	3	f.	[abfallend]	15285
6530	1	f.		15310
6520	0		fraglich	15333
6515,4	5	etw. diff.	n. läng. λ langs. abfall.	15344
6511	0		fraglich	15354
				15387
6483,0	4	f.	etwas verbunden mit 16	15421
6472,8	3	f.		15445
				15512
				15555

sach die genaueren der Tab. 7.

Tabelle 2. CaSSm (4-Spekt

Nr.	λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung
19				
20				
21				
22	6137	1	s. diff.	
23				
24	6099—6085	3	„	
25				
26	6059—6057—6055	10	z. f.	+ 200°: 6056,8
27				
28	6029	2		verbunden mit 29
29				
30				
31	6010—6008—6006	8	„	+ 200°: 6009,5
32				
33	5978—5971	3	diff.	
34	5946	4	z. f.	
35				
36				
37	5775—5767	3	diff.	
38				
39				
40				
41	5738—5725	4	„	{ nach kürzeren λ langsam abfallend
42				
43				
44	5699—5697—5695	10	etw. breit	+ 200°: 5696,8
45				
46				
47				
48				
49	5658—5657,4—5654	9	„	+ 200°: 5656,7
50				
51	5634—5621	3	diff.	vielleicht doppelt
52	5600—5598—5596	5	f.	+ 200°: 5597,3
53				
54				
55	5561—5560—5558	3	z. f.	+ 200°: 5559,3

Die r

(H-Spektrum). (Fortsetzung)

λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
*6163,0	3	diff.		16221
*6155,0	2	"		16242
6147—6142,5—6139	3	s. diff.		16275
6134	0			16298
6113	3	z. f.		16354
6098—6092—6086	3	s. diff.	kurzwelliger Begleiter: [6082,6	16410
6067,0	3	f.		16478
6059—6058,0—6056,5	10	z. f.		16502
6042	0			16546
6027	0			16587
6021,7	2	f.		16602
6015	2	"		16620
6008—6007,3—6005,8	10	z. f.		16642
5994,8	2	"		16676
5973	0	"		16737
5945	0			16816
*5818,4	0			17182
*5802,7	0			17228
5761,8	2	diff.		17331
*5760,4	3			17355
*5756,0	3			17368
*5751,4	3			17382
5731,5	3	"		17448
5724,5	2	"		17464
*5709,0	3	"		17511
5697,7	10	z. f.		17546
*5689,2	5			17572
5679	1	f.		17604
5671,8	3	"		17626
5664,0	3	"		17650
5656,6	10	z. f. breit		17673
5645	2	f.		17710
5638—5620	1	diff.	scheint dreifach	17744
5599,5	2	f.		17785
*5589	0			17540
*5571	1			17887
5559,5	2	"		17944
				17982

Die mit * versehenen Linien sind nicht an allen Präparaten beobachtet.

Z. T.

Tabelle 3.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6600,2—6590,0—6588,2	4	s. diff.	Grund Int. 2; zusammenh.
2	6579,5 — 6571,8	4	"	[mit 2]
3	6552 — 6524	3	Bande	darin 4
4	6538,4—6536,8—6534,0	6	f.	ν : 15293,8
5				
6				
7	6500 —(6497) —6494	4	diff.	
8				
9				
10	6474 — 6465	4	diff.	Untergrund (10—11) Int. 1
11	6459 — 6452	4	diff.	zusammenhängend mit 10
12	6436 — 6431	4	diff.	Untergr. (12—13) Int. 3 $\frac{1}{2}$
13	6421 — 6414	4	diff.	zusammenhängend mit 12
14	6389	1	diff.	
15	6350	0	diff.	fraglich
16	6124	1	etw. diff.	
17	6111	1	etw. diff.	zusammenhängend mit 18
18	6105	2	diff.	
19	6066,4—6064,2—6062,0	5	diff.	hat ein. Ausläufer bis 6076
20				
21				
22				
23	6037,8—6034,0—6030,3	9	diff.	{ Untergrund (23—24) Int. 2; von da etwa 3, dann rasch steigend
24				
25				
26	5996,0—5993,2—5990,1	7	diff.	nach läng. λ verwaschen
27				
28				
29				
30	5968 —(5966) —5964	3	diff.	
31	5934,0—5933,4—5931,9	5	f.	nach kürz. λ verwaschen
32	5862,5	0	diff.	
33	5742,7—5740,3—5739,4	4	etw. unf.	
34	5730,2	3	f.	Breite etwa 1 Å
35	5723,2	5	f.	
36	5709 — 5702	3	s. diff.	vielleicht doppelt
37				
38	5683,9—5679,5—5675,7	10	diff.	Untergrund (38—39) Int. 3
39				
40				
41				
42	5644,2—5641,2—5637,7	8	diff.	
43				
44				
45	5620,0	4	z. f.	
46	5604	2		{ kurzwelliges Ende des starken Hintergrundes
47	5588,5—(5587)—5585,7	6	unf.	
48	5550,0	5	etw. unf.	
49	5526	0	diff.	
50	5493	0	diff.	

SrSSm

- 150°

λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	ν_{cm}^{-1}
6590 — 6576	1	diff.		(15170) (15203)
6584	1	f.		15300
6520,2	2	f.		15333
6509,0	1	f.		15359
6498,8	6	f.		15383
6484,8	2	f.		15416
6473,9	2	f.		15442
6465,3	6	f.		15463 (15486) (15535) (15578) 15648 15744
6068,0	2	f.		16325 16359 16375
6062,3	2	f.		16475
6051,9	2	f.		16491
6042,4	6	f.		16519
6034,6	8	etw. unf.	{ hat viell. einen kurz- welligen Begleiter	16545
6022	2	f.		16566
6008,0	4	f.		16601
5999,4	8	f.		16640
5993,2	6	f.	verbunden mit 28	16664
5990,0	6	f.		16681
5979	2	f.		16690 16721 (16757) 16849 17053
5741,0	4	etw. unf.		17414
5729,5	3	f.		17449
5722,0	4	f.		17472
5704	3	diff.		17527
5696	3	diff.		17551
5682,1	6	etw. diff.	zusammenhäng. mit 39	17594
5679,0	10	z. f.		17604
5659,1	6	f.		17666
5648,7	8	f.		17698
5642,8	8	f.	zusammenhäng. mit 43	17717
5639,5	8	f.		17727
5630,3	6	f.		17756
5619	1	—		17792
5586	2	—		17839
5550	4	f.		17895 18013 18091 18200

Tabelle 4.

BaSSm

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung
1				
2	6549	2		Max. in breiter Bande von 6566—6499; zweites Max. bei 6516
3	6492	2	unf.	
4				
5				
6				
7				
8				
9	6450	3	diff.	doppelt? } Max. in breiter Bande von 6455 bis 6409
10	6414	3	"	
11				
12				
13				
14	6020	6	diff.	
15				
16				
17				
18	5987	4	z. f.	
19				
20				
21	5927	3	f.	
22				
23				
24				
25	5716	3	z. f.	doppelt?
26	5697	2	"	
27				
28				
29				
30	5670,0—5667,8—5664,6	10	"	
31				
32				
33				
34	5632	4	s. diff.	
35				
36	5580	3	etw. diff.	
37	5548	2	z. f.	

BaSSm

-150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
6560,0	1	diff.		15240
6542,0	2	"		15282
6496,0	1	"		15390
6487,4	5	"	zusammenhängend m. 5	15410
6484,8—6483,0—6480,8	6	z. diff.		15421
6471	2	diff.		15449
6466	2	"		15461
6453,2	5	"		15492
6432	1	"		15543
6420	1	"		15572
6056	1	s. diff.		16508
6042	2	diff.	zusammenhäng. mit 13	16546
6036	2	"		16563
6024,5—6022,4—6020,8	7	etw. diff.	scharfe Kante gegen kurze λ	16000
6017,3—6016,0—6015,0	6	unf.	ziemlich symmetrisch vielleicht doppelt; Mitte zw. den Linien	16618
6006,4	1	diff.		16644
5999,5	6	z. f.		16663
5988,0	7	diff.	verbunden mit 19	16695
5980,0	3	"		16718
5972,3	2	"		16739
				(16839)
5927	1			16867
5899	1			16947
5716	1			17414
— 5713	3	diff.	wohl doppelt 5714,5	(17495)
5698	2	"		17545
5690	1	"		17570
5683	0	"		17591
5672,7	7	"		17623
5668,0—5666,4—5664,4	10	"		17643
5653,0	3	"	verbunden mit 132	17685
5648,5	2	"		17699
5638,5	7	"		17730
5632,2	6	"	nach kürzeren λ allmählich abfall. wahrscheinlich. Begleiter	17750
5623,3	3	s. diff.	wahrscheinl. kürzerwell. Begleiter	17778
5582	1	diff.		17910
5548	1	"		18029

Z. T.

Tabelle

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1				
2				
3	6602	2	diff.	
4				
5				
6				
7	6543,3—6541,5—6539,1	10	z. f.	verbunden mit 8
8	6536,3	6	etw. diff.	
9	6520,8	4	z. f.	
10				
11	6509,1	2	f.	
12	6502,1	2	f.	
13	6432,7	3	diff.	
14	6418,7	1	etw. diff.	
15	6375,4	2	z. f.	
16	6279,9	0	—	
17				
18				
19				
20				
21	6143,8	1	—	
22				
23				
24				
25				
26	6065,8	4	f.	
27				
28				
29				
30				
31				
32	5918,8	2	diff.	
33				
34				
35				
36	5764,0	2	diff.	
37				
38	5750,5	4	etw. diff.	
39				
40	5730	0	diff.	
41	5716	0	diff.	
42	5701,0	6	diff.	
43	5698,5	6	diff.	
44	5695,3	4	diff.	
45	(5692,0)	—	—	
46	5687,0	2	z. f.	
47	5681,8	4	z. f.	
48				
49	5614,0	1		
50	5566	1		

zusammenhängend mit
nach kürzen λ bis 5692
Fortsetzung von 46

ZnSSm (hoch geglüht)

- 150°

λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
6614,0	1	z. f.	zusammenhängend mit 3	15115
6604,8	3	diff.		15136
6602,1	4	diff.		15142
6593,5	1	f.		15162
6588,7	1	f.	{ gegen lange λ etwas schwächer abfallend }	15173
6554,3	4	s. f.		15253
6541,2—6539,5—6538,2	10	f.		15287
6534,1	6	s. f.		15300
6519,0	5	f.	zusammenhängend mit 10	15335
6516,6	4	f.		15341
6510,0—6508,2—6507,3	8	f.		15361
6501,0	1	s. f.		15378
6432,0	1	etw. diff.	{ gegen längere λ all- mählich abfallend }	15543
				15575
6375,5	1	etw. diff.		15681
6251,3	1	etw. diff.	{ nach längeren λ all- mählich abfallend }	15920
6227,8	1	etw. diff.		15992
6216,8	2	z. f.		16027
6211,2	3	z. f.		16081
6143,7	1	f.		16095
6139,2	3	f.		16272
6128,0	2	diff.		16284
6076,3	1	f.		16314
6068,0	1	f.		16453
				16475
				16481
6062,4	5	f.		16491
6058,4	1	etw. diff.	zusammenhängend mit 30	16501
6051,3	2	diff.		16521
6048,3	2	diff.		16529
6040,0	5	f.		16552
				16891
5788,8	1	f.		17270
5776,7	1	f.		17306
5769,0	1	f.		17329
5762,0	1	f.		17350
5755,5	2	f.		17370
5752,0	3	etw. diff.		17370
5747,3	5	etw. diff.		17380
				17395
				17447
				17490
5702,1	1	f.		17532
5699,8	6	s. f.		17539
5696,5	5	f.		17550
5692,8	4	f.		17561
5684,5	2	s. f.		17587
5682,0	4	f.		17594
5679,8	2	f.		17601
				17808
				17961

einer durch eine große Zahl von Eisenlinien, sowie Neon- und Argonlinien gewonnenen Dispersionskurve unter Bezugnahme auf die stets mitphotographierten Neon- und Argonlinien.

Die Intensität wurde aus den Aufnahmen geschätzt. Es ist wahrscheinlich, daß die sehr hellen Linien etwas zu niedrig geschätzt sind. Es wurden nach längeren Vorversuchen stets Agfa panchromatische Platten benutzt, welche auch nach dem langwelligen Ende ausreichten, da okulare Beobachtungen gezeigt hatten, daß keine Linien von größerer Wellenlänge als etwa $675\text{ m}\mu$ vorhanden waren. Um die spektrale Verteilung der Sensibilisatorempfindlichkeit zu eliminieren, wurden die Intensitäten der Aufnahmen mit okular geschätzten Intensitäten verglichen. Es zeigte sich keine wesentliche Abweichung im beobachteten Spektralgebiet ($680-550\text{ m}\mu$) von der Empfindlichkeitsverteilung des Auges, so daß eine merkliche Fälschung der photographischen Schätzungen gegenüber den aus okularen Beobachtungen sich ergebenden durch die ungleichmäßige spektrale Verteilung der Sensibilisierung nicht anzunehmen ist. Die angegebenen Wellenzahlen (cm^{-1}) sind auf Vakuum reduziert und gelten für die bei tieferen Temperaturen auftretenden Linien. Nur wo solche fehlen, gelten sie für bei Zimmertemperatur erscheinende Linien.

Die Zahlen der Tabellen, vor allem die auf Zehntel Å angegebenen Linien sind meist Mittelwerte von Messungen an verschiedenen Platten von Aufnahmen meist auch verschiedener Phosphore. Die Verschiedenheiten der Wellenlängen bei Zimmertemperatur und -150° beruhen einerseits auf der etwas geringeren Genauigkeit der Messungen der bei Zimmertemperatur aufgenommenen Spektren, da diese unschärfer sind, andererseits aber auch auf Intensitätsänderungen der Linienkomplexe durch Aufspaltungen. Eine direkte Verschiebung der Linien mit der Temperatur scheint nicht im merklichen Maße aufzutreten.

Um die Gesetzmäßigkeiten besser erkennen zu lassen, sind in Fig. 1 die einzelnen Spektren etwas schematisiert und mit den Wellenzahlen als Abszisse wiedergegeben. Die Höhe der einzelnen Linien ist proportional ihrer geschätzten Helligkeit.

5. Bemerkungen zu den Tabellen 1—5 (vgl. auch Tafel IX).

— Wie bereits früher festgestellt, zeigen alle diese Spektren

+20°

Samarium

MgS

einer
der
Auf

sch

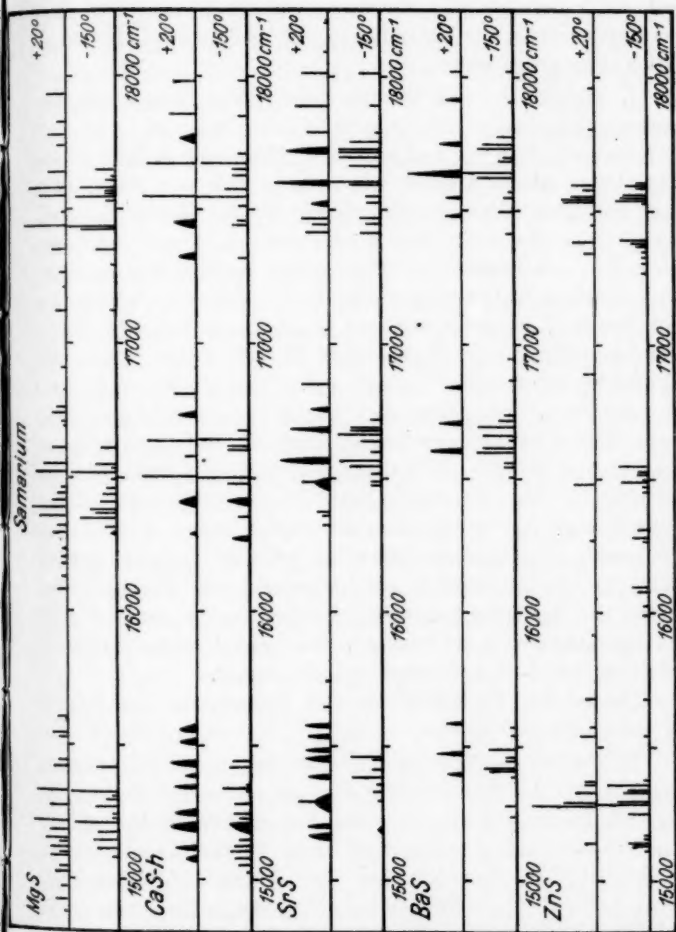


Fig. 1. Spektren des Samariums in verschiedenen Sulfiden

eine deutliche Gliederung in drei Teilgruppen.¹⁾ Der Aufbau der Teilgruppen zeigt sich allerdings nun bei der vollständigen Auflösung als wesentlich komplizierter (vgl. Fig. 1) als die

1) Über eine Erweiterung dieser Zahl bei den Sulfaten vgl. Abschnitt 12 dieser Arbeit.

früheren Beobachtungen vermuten ließen. Es war dies einer der Hauptgründe, die Untersuchung auf möglichst viele Grundmaterialien auszudehnen.

I. *MgSSm*.¹⁾ — Es ist das linienreichste Samariumphosphoreszenzspektrum und zeigt 67 Linien innerhalb der drei Teilgruppen. Wie die Aufnahmen deutlich zeigen, ist jede der Hauptlinien wieder doppelt, wie bereits früher vermutet.²⁾ Wie auch bei allen folgenden Phosphoren ist das Gebiet der Teilbanden von einem in den Reproduktionen kaum sichtbaren schwachen kontinuierlichen Untergrund erfüllt, der zwischen den einzelnen Teilbanden vollkommen fehlt. Auffallend ist, daß hier und da selbst stärkere Linien außerhalb des Untergrundes auftreten (z. B. bei *MgS* 5574,0). Die Linien des *MgSSm*-Spektrums sind neben denen des *ZnSSm*-Spektrums die schärfsten. Es dürfte dies damit zusammenhängen, daß diese beiden Phosphore nach ihrer Herstellungsart keine wesentlichen Mengen an Füllmaterial enthalten, während der Sulfatgehalt der Erdalkalisulfide bis zu 40 Proz. beträgt. Außerdem dürften die Zentren von einheitlicher und wohl auch von merklich geringerer Größe als bei den Erdalkalisulfiden sein. Es scheint nämlich ganz allgemein die Unschärfe der Linien mit der komplizierteren chemischen Zusammensetzung des Grundmaterials zu wachsen, wie besonders der Vergleich zwischen Sulfid- und Sulfatphosphoren ergibt.

Die relative Helligkeit der drei Teilgruppen des *MgSSm* ist nicht sehr verschieden.

II. *CaSSm*. — Hier ist vor allem gegenüber den früheren Angaben die Auflösung der α_a -Teilgruppe bemerkenswert, in der sich 18 Glieder unterscheiden ließen. Die Linien 629 μ und 550—548 μ konnten nicht mehr beobachtet werden; es ist möglich, daß sie neben ihrer sehr geringen Helligkeit auch etwas diffus sind, so daß sie bei der größeren Dispersion nicht mehr erfaßbar waren. Die Hauptdubletts zeigen sich von

1) Es wurde der bereits in A I untersuchte Phosphor von Fräulein J. Schaper benutzt.

2) Hr. M. Travniček glaubte diese Beobachtung bezweifeln zu müssen (a. a. O., S. 243). Die jetzigen Aufnahmen zeigen aber die Richtigkeit meiner früheren, damals an der Grenze des Feststellbaren liegenden Beobachtungen.

Trabanten umgeben, die namentlich bei tieferen Temperaturen schärfer hervortreten — allerdings dabei an relativer Helligkeit gegenüber dem Hauptdublett stark abnehmend —, während sie bei höheren Temperaturen in dem dann auftretenden Hof verschwinden (vgl. auch A II, S. 566). Es ist ferner in der Tabelle auffallend, daß die relativen Intensitätsverhältnisse bei den einzelnen Temperaturen für einige Linien merklich verschieden sind. Dieses für die Teilgruppen bereits früher quantitativ verfolgte Verhalten¹⁾ läßt sich nun auch hier innerhalb der Teilgruppen selbst an einzelnen Linien verfolgen. Näheres hierüber vgl. Abschnitt 6.

Bei der Untersuchung der CaSSm-Phosphore traten zunächst einige Schwierigkeiten auf. Es zeigte sich nämlich, daß an manchen Proben oft noch Linien hinzutraten, an anderen Proben wieder Linien fehlten. Ähnliche Beobachtungen in Arbeit A I hatten damals zu der Erkenntnis der unerwarteten Rolle des Oxydgehaltes (S. 127) geführt. Es zeigte sich jedoch, daß die fraglichen Linien auch mit Oxydlinien sich nicht identifizieren ließen, auch erwies sich das verwendete Samarium als vollkommen rein. Die Lösung brachten dann Versuche mit sehr weitgehend geänderten Glühtemperaturen, wobei es sich herausstellte, daß sich im CaS noch ein anderes Spektrum — ebenfalls für CaSSm typisch, aber *nicht* einer anderen Bande zugehörig — entwickeln kann (*n*-Spektrum) und daß es gelingt, diese beiden Spektrentypen des CaSSm- α getrennt rein zu erhalten. Näheres hierüber vgl. in Abschnitt 8. Bemerkenswert bei den Spektren der Tab. 2 (*h*-Spektrum des CaSSm) ist die geringe relative Intensität der roten α_a -Teilgruppe im Gegensatz etwa zu MgSSm.

III. *SrSSm*. — Auch hier hat sich gegenüber der früheren Zerlegung eine bemerkenswerte Auflösung erreichen lassen, und es sind im ganzen 50 Linien beobachtet. Auffallend ist hier die außerordentliche Verschiedenheit der α_a -Gruppe bei Zimmertemperatur und -150° , die sich nicht nur in einem ganz anderen spektralen Aufbau, sondern auch in einer ganz anderen relativen Intensität der α_a -Gruppe gegenüber den anderen Teilgruppen äußert. Es ist möglich, daß auch hier

1) A II, S. 564.

der Grund in der Überlagerung zweier Spektren wie bei CaS liegt, doch wurde diese Frage zunächst nicht weiter verfolgt.

IV. *BaSSm.* — Hervortretend bei diesem Spektrum ist die überragende Intensität der Linie 5667 Å namentlich bei Zimmertemperatur, während bei tieferen Temperaturen die längerwelligeren Teilgruppen relativ an Intensität gewinnen. Es ist auffallend, daß dies jene Linie ist, die der Grundlinie (vgl. Abschnitt 8) der verschiedenen CaSSm-Spektren entspricht. Die Tab. 4 gibt bei Zimmertemperatur nur die Hauptlinien an, da die schwachen Linien einerseits in dem bei BaS schon recht merklichen kontinuierlichen Höfen der Teilgruppen verschwinden, und andererseits infolge der ziemlich geringen Intensität der BaS-Phosphore die Aufnahmen nicht so gut durchexponiert waren.

V. *ZnSSm.* — Dieses ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Das Spektrum zeigt bei Zimmertemperatur nicht den einfachen Dublettcharakter, wie ihn, in großen Zügen wenigstens, die Erdalkalisulfide aufweisen. Es zeigte sich daher auch bei der früheren zusammenfassenden Behandlung der Gesetzmäßigkeiten der Spektren (A II, S. 563) eine gewisse Schwierigkeit in der Einreihung des ZnS. Die bei CaS beobachtete starke Intensitätsverschiebung der einzelnen Linien mit der Temperatur (vgl. im folgenden Abschnitt 6) ließ vermuten, daß das Fehlen der zweiten Dublettlinie vielleicht auf einer Abnahme ihrer relativen Intensität beruhe, wie sie bei CaS bei steigender Temperatur sehr deutlich beobachtbar ist, und die bei der tiefen Lage der relativen Temperatur (A II, S. 566) der Zinksulfidphosphore schon recht merklich sein könnte. Die Versuche bestätigten die Erwartung, indem bei tiefer Temperatur tatsächlich Dubletts auftreten. Diese zeigen, daß die in Arbeit A II, S. 563 versuchsweise angegebene Zusammenfassung der Linien des ZnS zu Dubletts wohl nicht die richtige war, wie auch dort bereits das starke Herausfallen der ZnS-Werte auffiel. Der Dublettabstand ist also nicht als ausnehmend groß, den Oxyden vergleichbar, anzusehen, sondern sogar recht klein, nämlich nur rund 20 bis 30 Å.¹⁾ Die weiterhin auftretenden

1) Hieraus ergeben sich auch Schwierigkeiten für die von Hrn. A. Schleede, (Naturw. 1926, S. 592) über die Ursache der spektralen Verschiebungen geäußerten Anschauungen.

Komplikationen sind durch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Spektren wie beim CaS bedingt. Sie sind in Abschnitt 8 näher beschrieben.

6. *Einfluß der Temperatur.* — Die Temperatur beeinflusst die Breite der Linien und ihre relative Intensität.

a) *Breite der Linien:* Die Linien bleiben selbst bei den höchsten Temperaturen, wo das Leuchten bereits fast vollständig verschwindet (etwa $400-500^{\circ}\text{C}$), noch ziemlich scharf. Fig. 2, zeigt beispielsweise eine Registrierkurve der Aufnahmen eines CaSSm-Phosphors bei $+20^{\circ}$ und $+300^{\circ}$. Die Kurven sind gewonnen mit einem Registrierapparat nach Moll und ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Dr. E. Hochheim (Heidelberg), der die Freundlichkeit hatte, die Registrierungen mit dem ihm zur Verfügung stehenden Apparat durchzuführen, meinen besten Dank aussprechen. Die folgende Zusammenstellung gibt die Halbwertbreiten der Linien bei $+20^{\circ}$ und $+300^{\circ}$. Es sind zu diesem Zwecke an verschiedenen Registrierphotogrammen die Breiten von Linien in halber Ordinatenhöhe gemessen worden, wobei die Ordinaten von der Schleierschwärzungslinie an gezählt wurden. Da in der Gegend der Messung die Schwärzungen noch nicht stark sind, kann für den vorliegenden

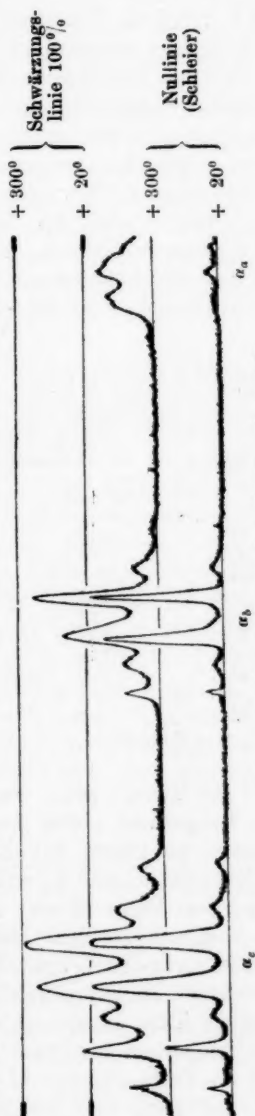


Fig. 2. CaSSm-Spektrum bei $+20^{\circ}$ und $+300^{\circ}$

nur relativen Vergleich hinreichende Proportionalität von Schwärzung und Intensität angenommen werden. Die Ordinatenwerte der Registriervkurven sind ihrerseits wieder, wie besonders festgestellt wurde, in dem benutzten Bereich proportional der Schwärzung. Es wurden ferner solche Linien, bzw. solche Spektrogramme [ausgesucht, bei denen auch die Schwärzung im Maximum der Linie noch nicht zu stark war, und welche nicht bei tiefer Temperatur deutlich in mehrere Komponenten zerfielen. Bei den in Tab. 6 verglichenen Linien ist bei den angegebenen Temperaturen keine Andeutung von Aufspaltungen oder Feinstruktur bemerkbar.

Tabelle 6

Halbwertsbreiten von Linien von CaSSm bei verschiedenen Temperaturen

Linie	Breite in Å in halber Ordinatenhöhe		Relative Verbreiterung bei 300°	Zusammengehörigkeit der Linien
	bei +20°	bei +300°		
6092	13,2	24,0	1,8	I
6057*	9,1	15,4	1,7	II
6008*	10,8	26,0	2,4	III
5975	15,6	23,5	1,5	IV
5946	4,3	7,8	1,8	V
5729	14,4	26,0	1,8	I
5697*	15,6	25,0	1,6	II
5657*	15,6	34,4	2,2	III
5627	19,2	30,7	1,6	IV
5598	6,2	11,2	1,8	V

* = Hauptlinien.

Die Tabelle zeigt, daß durchaus nicht alle Linien durch die Temperatur gleich beeinflußt werden. Es ist aber sehr deutlich zu sehen, daß Linien, die einander in den beiden Teilgruppen α_b und α_c entsprechen — feststellbar durch ihre Lage zum Hauptdoublett, sowie durch ihre relative Intensität im Vergleich zu dem Hauptdoublett und ihr scharfes, bzw. diffuses Aussehen, bzw. durch die dem im allgemeinen entsprechende Halbwertsbreite — und die in Spalte 5 mit der gleichen Ziffer bezeichnet sind, auch in gleicher Weise durch die Temperatur beeinflußt werden. Bemerkenswert ist ferner, daß die Verbreiterung für die beiden Hauptlinien verschieden ist, und zwar wird die kürzerwellige Komponente bei Tem-

peraturerhöhung viel rascher breit, als die längerwellige. Im Durchschnitt beträgt die Verbreiterung bei Temperaturerhöhung von $+20^{\circ}$ auf $+300^{\circ}$ etwa 100 Proz. Es ist nicht ohne Interesse, dieses Ergebnis mit Messungen zu vergleichen, die an CaSb -Phosphoren angestellt wurden¹⁾, die vollkommen verwaschene einheitliche Banden zeigen. Bestimmt man aus den angegebenen Werten die Verbreiterung, definiert in dem obigen Sinne, für das oben angegebene Temperaturintervall, so erhält man eine Verbreiterung von 1,4, also in einer ähnlichen Größenordnung. Es nimmt also die Breite der einzelnen Linien selbst ungefähr so zu, wie die Breite der gesamten Bande bei den Schwermetallphosphoren.

b) Intensitätsverhältnisse der Linien²⁾: Die relativen Intensitäten der Linien werden durch die Temperatur in manchen Fällen sehr stark beeinflusst. Schon die einfache okulare Betrachtung der Spektren zeigt ganz allgemein, daß die relative Intensität der Hauptlinien gegenüber den schon bei höheren Temperaturen schwächeren Seitenlinien bei Temperaturniedrigung sehr stark wächst. Außerdem fallen bei tieferen Temperaturen die äußeren Linien der Teilgruppen in vielen Fällen ganz aus, so daß der Bereich der Teilgruppen bei tiefen Temperaturen meist wesentlich schmaler wird (vgl. z. B. MgS und SrS in Fig. 1).³⁾

Außer diesen ganz allgemeinen Intensitätsveränderungen treten noch besondere Änderungen von einigen Linien auf. Auffallende Beispiele hierfür sind BaS und ZnS , deren Veränderung schon auf den reproduzierten Tafeln ohne weiteres sichtbar ist.

1) P. Borrisow, Ann. d. Phys. 42. S. 1321 (1913).

2) Über die Intensitätsverhältnisse der Teilgruppen vgl. A II, S. 572. Vgl. auch die in der Registrierkurve Fig. 2 sehr auffallende Zunahme der Intensität der α -Teilgruppe.

3) Das aus Fig. 1 zu folgernde abweichende Verhalten von BaS ist nur scheinbar, da von BaS infolge seiner geringen Phosphoreszenzhelligkeit bei Zimmertemperatur nur die Hauptlinien gemessen und angegeben sind. Die okulare Beobachtung zeigt auch, daß bei allen Phosphoren die Hauptdoubletlinien vielmehr die Trabanten an Helligkeit überragen, als es in Fig. 1, die nach den photographischen Intensitäten gezeichnet ist, zum Ausdruck kommt. Der Grund liegt darin, daß zu genügender Exposition der Trabanten die Hauptdoublets bereits überbelichtet und daher in den Spektrogrammen relativ zu wenig geschwärzt sind.

Genauere Messungen wurden am CaS angestellt, und die Änderung der Intensitätsverhältnisse läßt sich sehr gut und für die vorliegenden Zwecke hinreichend einwandfrei aus den Registrierkurven der Spektrogramme entnehmen. Tab. 7¹⁾ gibt eine Zusammenstellung der Intensitätsverhältnisse bei $+20^\circ$ und $+300^\circ$ für denselben Phosphor, wie in Tab. 6.

Tabelle 7

Änderung der Intensitätsverhältnisse einiger Linien von CaSSm mit der Temperatur

Linie	Schwärzungsintensitäten		J_{300}/J_{20}
	bei $+20^\circ$	bei $+300^\circ$	
6137	0,024	0,060	2,5
6091	0,14	0,24	1,7
6057*	1,00	1,00	1,0
6008*	0,95	0,81	0,85
5975	0,088	0,33	3,8
5946	0,176	0,33	1,9
5771	0,066	0,18	2,7
5729	0,093	0,40	4,3
5697*	1,03	1,14	1,1
5657*	1,01	0,96	0,95
5627	0,081	0,50	6,2
5598	0,43	0,62	1,5
5560	0,11	0,16	1,5

Es wurde dazu eine Aufnahme verwendet, bei welcher auf der gleichen Platte bei $+20^\circ$ und $+300^\circ$ zwei Aufnahmen des Spektrums so gemacht waren, daß die Linie 6057 Å, auf die in der Tabelle die Zahlen bezogen sind, auf beiden Aufnahmen gleich stark geschwärzt war. Tab. 7 zeigt, daß für entsprechende Linien (vgl. Tab. 6) verschiedener Teilgruppen der Gang der Intensitäten analog ist (mit Ausnahme von 5729). Im besonderen ergibt sich folgendes: I. Die Intensität der kürzerwelligen Komponente der Hauptdoublets (welch letztere in der Tabelle mit * versehen sind) nimmt mit steigender

1) Die angegebenen Schwärzungsintensitäten enthalten noch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der benutzten Plattensorte (Agfa panchromatisch). Die Intensitätsverhältnisse (Spalte 4) sind jedoch davon unabhängig. Die Hauptlinien sind mit * bezeichnet.

Temperatur ab¹⁾; die Teilgruppen erhalten hierdurch eine sehr merkliche Asymmetrie und ihre Intensität fällt nach den langen Wellen wesentlich steiler ab als nach den kurzen. II. Die Intensität sämtlicher Nebenlinien wächst beträchtlich gegenüber den Hauptlinien. III. Besonders starken Intensitätszuwachs zeigen die diffusen (auch bei -150° noch merklich breiten) Linien. Letzteres gilt vor allem auch für die auf der Registrierkurve der Fig. 2 noch teilweise wiedergegebene α_a -Teilgruppe, an der diese Intensitätszunahme besonders auffallend ist.

Da die Nebenlinien das Hauptdublett annähernd symmetrisch umgeben, so entspricht dies einer Verbreiterung in der Gesamtintensitätsverteilung der Teilbände. Dieses Ergebnis zeigt also, daß nicht nur die einzelnen Linien durch die Temperatur verbreitert werden, sondern, daß sich auch die relativen Intensitätsverhältnisse so ändern, als ob die Teilbände als Ganzes, in groben Zügen, sich ebenso wie eine einzelne Linie verbreitert. Um ein wenigstens näherungsweise Maß für die Verbreiterung zu finden, wurde das Verhältnis der Energiemenge, die einerseits je von den beiden Hauptlinien, und andererseits von den Nebenlinien emittiert werden, gebildet, indem die betreffenden Intensitäten aus den Registrierkurven unter Berücksichtigung der unter a angegebenen Vorsichtsmaßregeln durch Integration mittels eines Planimeters bestimmt wurden. Es ergaben sich die in Tab. 8 angegebenen Werte.

Tabelle 8

Teilgruppe	Verhältnis der Energien Hauptdublett zu Nebenlinien	
	+20°	+300°
α_b	4,5	2,0
α_c	5,7	1,5

Während also bei $+20^\circ$ für α_b 80 Proz. und für α_c 85 Proz. der emittierten Energie auf die beiden Hauptlinien entfällt, ist der Anteil bei 300° nur 67 Proz. bzw. 59 Proz.

1) Besonders auffallend bei der Linie 6008 \AA , die bei tiefen Temperaturen sogar intensiver ist als ihr langwelliger Begleiter. Vgl. hierzu die Bemerkung über ZnS in Abschn. 5. Das Verhalten der Linie 5657 \AA ist auch Hrn. Travniček (a. a. O., S. 247) aufgefallen.

c) Über die Bandenzusammengehörigkeit der Linien: Es ist vielleicht nicht ohne Nutzen, hier näher darauf einzugehen, weshalb trotz dieser offensichtlichen Intensitätsänderung gewisser Linien mit der Temperatur der Bandenbegriff doch für die ganzen Linienkomplexe, soweit es sich um diese Temperatureinflüsse handelt, beizubehalten ist, besonders da Hr. Travniček neuerdings die Annahme verschiedener Banden des Samariums beleuchtet hat (a. a. O., S. 247). Hierbei sind zunächst diejenigen Schwankungen in der Intensität auszuschalten, die durch das Auftreten der beiden Spektrenarten (vgl. folgenden Abschnitt 8) hervorgerufen werden.

Bereits die Untersuchung der organischen Phosphore hatte gezeigt, daß die relativen Intensitäten der Wellenlängen innerhalb einer Bande mit der Temperatur veränderlich sind, und es ist bereits früher angegeben worden, wieso trotz dieser Veränderlichkeit doch der gesamte, der Änderung unterworfenen Wellenlängenkomplex als einheitliche Bande zu betrachten ist.¹ Auch bei den vorliegenden Phosphoren ist kein Grund vorhanden, von dieser Festsetzung abzugehen, man kann vielmehr den Sinn der Bandendefinition hier noch schärfer fassen. Die *Bande* ist definiert als derjenige Komplex von Wellenlängen, die im wesentlichen gleiches Verhalten gegenüber Temperatur, Änderung der erregenden Wellenlängen und Präparationsbedingungen besitzen.² Dem entspricht, wie bereits in AII für die seltenen Erdphosphore gezeigt, eine bestimmte Bindungsart des wirksamen Metallatoms.³ Diese legt die Eigenschaften des Aufspeicherungsmechanismus fest. Alle Emissionsmöglichkeiten nun, welche dieser Bindungsart entsprechen, werden unter dem Begriff der Bande zusammengefaßt. Es ist dies der physikalische Inhalt der obigen Definition. Die erwähnten Erscheinungen der Veränderlichkeit der relativen Intensität der einzelnen Linien mit der Temperatur zeigen nun, daß trotz gleichbleibendem Aufspeicherungsmechanismus (denn es ist bisher kein Unterschied in der Erregungsverteilung oder im Abklingungsgesetz für die einzelnen Linien feststellbar ge-

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 67. S. 626. 1922.

2) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 247. 1904.

3) Vgl. auch E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 547. 1925.

wesen)¹⁾ die *Emissionswahrscheinlichkeit* für bestimmte Linien schwanken kann. Der Erregungs- und Aufspeicherungsmechanismus (lichtelektrischer Effekt am empfindlichen Molekülkomplex) bleibt also der gleiche, nur die Wahrscheinlichkeit der Art des Weges der Rückkehr in den ursprünglichen Zustand ist verschieden. Dies wird besonders deutlich, wenn man zum Vergleich etwa die durch die Temperatur bedingten Intensitätsänderungen betrachtet, welche an den verschiedenen Banden der Schwermetallphosphore auftreten, z. B. an α und β von CaSCu . Hier wird im Gegensatz zu den Beobachtungen des Vorliegenden die Verschiedenheit der Intensität der einzelnen Spektralgebiete bei Temperaturänderung dadurch hervorgerufen, daß der *Aufspeicherungsprozeß* durch die Temperatur beeinflusst wird. Es ist wichtig, diese beiden Fälle auseinanderzuhalten, und es wäre verfehlt, durch zu enge Fassung des Bandenbegriffes diese Verschiedenheit zu verwaschen. Wir können also nach heutiger Erkenntnis folgende Definition der Bande aussprechen: Unter einer Phosphoreszenzbande ist derjenige Komplex von Wellenlängen zu verstehen, der bei gegebener Bindungsart des wirksamen Metallatoms emittiert werden kann.²⁾

d) Allgemeines über die Intensitätsverhältnisse der Linien: Die Ergebnisse des Vorhergehenden zeigen, daß die relativen Intensitätsverhältnisse der Linien innerhalb einer

1) R. Tomaschek, A II, S. 570.

2) Die interessante Tatsache, daß unter Umständen zwei Spektren der gleichen Bande auftreten können (vgl. Abschnitt 8), die aber bemerkenswerterweise nicht unabhängig voneinander sind, wird im Schlußteil ausführlicher behandelt. Der Begriff „gegebener Bindungsart“ in obiger Definition ist nämlich, wie es auch den beobachteten Erscheinungen entspricht, noch feinerer Unterscheidungen fähig. Es genügt z. B. nicht ganz, zu sagen, daß etwa in der betreffenden Bande das Samarium im CaS in dreiwertiger Form vorliege. Es ist vielmehr erstens darauf Rücksicht zu nehmen, in welcher Form (z. B. Kristallstruktur) das CaS vorliegt und zweitens vielleicht auch, in welcher Form (Atomkonstitution) das betreffende Schwermetall vorliegt, da es durchaus möglich erscheint, daß gerade die Elemente, welche solche Schwankungen in der Phosphoreszenzemission zeigen, vor allem die seltenen Erden — und auch Mangan —, in verschiedenem Atombau auftreten können. (Elektronen-isomere Elemente nach Swinne. Vgl. auch den Unterschied zwischen Ortho- und Parhelium.)

Bande einem sehr starken Wechsel unterworfen sind. Die Änderungen durch die Temperatur sind aber nicht die einzige Ursache, es scheint die relative Intensität der Linien in gewissem Maße auch von den Zusätzen abzuhängen. Hierauf hat bereits Hr. Travniček (a. a. O., S. 255) hingewiesen, wenn auch bei der von ihm angewendeten Dispersion ein Teil der beobachteten Veränderungen auf das Auftreten des n -Spektrums (vgl. Abschnitt 8) zurückgeführt werden könnte. Wie jedoch im vorliegenden aus Tab. 2 (und ferner deren Vergleich mit Tab. 9) ersichtlich, sind tatsächlich gewisse Linien, die offenbar dem h -Spektrum zugehören, nicht an allen Phosphoren beobachtet worden (in der Tab. 2 mit * bezeichnet). Welches die Ursache hierfür ist, ist noch nicht festgestellt worden, doch scheinen die Untersuchungen über Mischphosphore, über welche später berichtet wird, hierüber einigen Aufschluß geben zu können.

7. *Einfluß der Dielektrizitätskonstante.* — Die Schärfe der Linien und die, infolge der hohen Dispersion jetzt erzielbare Genauigkeit gestattete auch eine gute Untersuchung des Einflusses der Dielektrizitätskonstante auf die Verschiebung der Emissionsspektren. Zu diesem Zwecke wurde ein fertiges Phosphorgemisch von $\text{CaS} + \text{Sm}^1$) in zwei Teile geteilt und der eine Teil sehr hoch und lange, der andere nur kurz und möglichst tief geglüht. Dieses Verfahren gibt²⁾ Phosphore verschiedener Dielektrizitätskonstante. Die Bestimmung der DK. erfolgte mittels ungedämpfter Wellen von 1600 m Wellenlänge nach der Schwebungsmethode.³⁾ Der tiefgeglühte Phosphor zeigte eine DK. von 8,3; der hochgeglühte von 5,9. Der Unterschied in entsprechenden Linien (vgl. Tab. 9) der beiden Phosphore⁴⁾ ist im Mittel: h - gegenüber n -Spektrum = $+0,2 \text{ \AA}$, bewegt sich also vollkommen innerhalb der Meßfehler. Die

1) Zusammensetzung des Gemisches.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83. S. 228. 1927.

3) Vgl. z. B. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 714. 1921.

4) Man könnte daran denken, daß die einzelnen Linien, je nach dem Atomzustand, dessen Änderung sie entsprechen (bildlich also etwa je nach der mehr äußeren Lage der Elektronenbahnen), verschieden durch die DK. der Umgebung beeinflusst werden. Dies läßt sich erst durch Untersuchung der Serienzusammenhänge genauer prüfen, die im Schlußteil gegeben wird.

vorlie
einwa
früher
S. 59
word
der I
der f
teten
chem

λ	
6573,3	
6554,6	
6546,5	
6529,0	
6489,0	
6441,3	
6433,0	
6396,8	

6114,0	
6076,5	
6067,0	

6058,0	
6048,5	
6034,4	
6022,0	
6013,8	
6007,2	
5993,8	
5980,8	

sind

vorliegenden quantitativen Angaben gestatten nun auch eine einwandfreie Bestimmung der Konstante α in der von mir früher angegebenen Formel für die Linienverschiebung (A II, S. 595), deren Größe früher nur aus Analogien erschlossen worden war. Es ergibt sich zu mindestens 5000, der Einfluß der Dielektrizitätskonstante ist also in Übereinstimmung mit der früheren Vermutung verschwindend, und die dort beobachteten Linienverschiebungen sind ganz auf die Veränderung der chemischen Bindungskräfte zurückzuführen.

Tabelle 9

CaSSm bei -150° *n*-Spektrum*h*-Spektrum

λ	ν	I.	B.	Anm.	Nr.	λ	ν	I.	B.	Anm.
6573,3	15209	3	f.		1	6637,0	15063	2	diff.	
6554,6	15252	6	diff.		2	6614,3	15114	3	diff.	
6546,5	15271	4	diff.		3	6599,2	15149	2	diff.	
6528,0	15314	10	br.		4	6574,0	15207	3	diff.	versch. v. <i>n</i>
					5	6556		4	diff.	n. zugehörig
6489,0	15406	10	br.		6	6528,0		4	diff.	n. zugehörig
					7	6515,0	15345	3	diff.	
					8	6489,2		5	f.	n. zugehörig
					9	6483,5	15419	2	diff.	
6441,3	15521	4	f.		10	6472,0	15447	2	diff.	
6433,0	15540	0								
6396,8	15628	3	f.							
					11	6163,0	16221	3	diff.	
					12	6155,0	16242	2	diff.	
6114,0	16351	2	diff.	koinzidiert	13	6141,0	16279	2	diff.	
					14	6119,5	16337	4	f.	
6076,5	16452	9	f.		15	6092,8	16409	4	diff.	
					16	6076,5		3	f.	n. zugehörig
6087,0	16478	7	f.	koinzidiert	17	6066,1	16480	5	f.	Zugehörigk.
6058,0		8	br.	n. zugehörig	18	6058,1	16502	10	br.	z. <i>h</i> -Spektr. gesichert
6048,5	16528	4	f.							
6034,4	16567	5	f.							
6022,0	16601	9	f.		19	6022,5		6	f.	n. zugehörig
6013,8	16624	0								
6007,2		6	f.	n. zugehörig	20	6007,4	16641	10	f.	
5993,8	16679	0	f.							
5980,8	16715	3	diff.							

Anmerkung. Die nicht zugehörigen Linien der einzelnen Spektren sind Kursiv gedruckt.

Tabelle 9. (Fortsetzung)

CaSSm bei -150°

<i>n</i> -Spektrum.						<i>h</i> -Spektrum.					
Nr.	λ	ν	I.	B.	Anm.	Nr.	λ	ν	I.	B.	Anm.
20	5848,0	17095	3	f.	koinzidiert	21	5818,4	17182	0		
21	5819,8	17178	2	f.		22	5802,7	17228	0		
22	5802,8	17228	1	diff.		23	5772,8	17318	3	diff.	
23	5772,5	17319	1	diff.		24	5760,4	17355	3	diff.	
24	5764,0	17344	2	f.		25	5756,0	17368	3	diff.	
25	5760,2	17356	2	diff.		26	5751,4	17382	3	diff.	
						27	5732	17441	4	diff.	
26	5733	17438	5	diff.	koinzidiert	28	5728,2	17468	1	f.	
27	5708,5	17513	5	f.	koinzidiert	29	5709,0	17511	3	diff.	
28	5697,5	17547	10	f.	koinzidiert	30	5697,6	17546	10	diff.	
						31	5689,2	17572	5	diff.	
29	5686,5	17581	5	f.		32	5680,3	17600	5	f.	
30	5671,3	17628	10	f.		33	5671,3		5	f.	n. zugehörig
31	5663,4	17652	3	diff.		34	5656,7	17673	10	f.	
32	5656,8		9	f.	n. zugehörig	35	5643	17716	1	f.	
33	5644	17718	2	f.	koinzidiert						
34	5634,3	17743	4	diff.		36	5589,0	17887	0		
35	5599,2	17855	2	f.		37	5571,3	17944	1	f.	
						38	5561,0	17977	1	f.	
36	5560,3	17979	2	f.	koinzidiert						

8. *Einfluß der Präparationsbedingungen.* — Die im vorhergehenden Absatz beschriebenen Präparate verschiedener Herstellungsart zeigten einen sehr bemerkenswerten und überraschenden Unterschied in den Spektren. Es zeigte sich nämlich, daß das niedriger geglühte CaSSm ein Spektrum besitzt (*n*-Spektrum), in dem die Hauptlinie der α_c -Gruppe mit der gleichen Hauptlinie (5697,5 Å) des bei hoher Temperatur hergestellten Phosphors vollkommen koinzidiert, ebenso wie dies auch für einige schwächere Linien der Fall ist, während der Dublettabstand und auch der Teilbandenabstand für beide Spektren ganz verschieden ist. Daß es sich nicht etwa um eine, je nach den Präparationsbedingungen etwas wechselnde Lage der Linien, sondern um zwei ganz bestimmt definierte Spektren handelt, zeigte sich, neben dem spurenweisen Auftreten von Linien des anderen Spektrums an ihrer richtigen Stelle (in Tab. 9 kursiv gedruckt) daran, daß die einzelnen Spektren

sich auch bei etwas veränderten Präparationsbedingungen stets streng reproduzieren ließen. Die Tab. 9 enthält die Messungen an den im vorigen Absatz erwähnten Präparaten, und zwar gibt sie für jedes Präparat sämtliche gemessenen Linien. Man erkennt den Unterschied der beiden Spektren; sie enthalten jedes noch eine geringe Beimengung des anderen Spektrums, doch lassen sich die fremden Linien leicht durch ihre Intensitätsverhältnisse aussondern. Dabei ergibt sich, daß selbst nach dieser Aussonderung zweifellos eine größere Zahl von Linien beiden Spektren gemeinsam angehören, daß also beide Spektren eine gewisse innere Verwandtschaft miteinander besitzen, ein Umstand, der für die Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten in den Spektren sich als sehr nützlich erweisen dürfte. Das früher in Tab. 2 angegebene Spektrum ist ein h -Spektrum, wie es bei gewöhnlicher Präparation fast immer auftritt.

Das Auftreten zweier Spektren ließ die Vermutung auftauchen, daß der Unterschied der Spektren auf eine Änderung der Kristallform des Grundmaterials und eine dadurch hervorgerufene Beeinflussung des Emissionsvorganges zurückzuführen ist. Um dies zu untersuchen, wurde ZnS gewählt, dessen Vorkommen in zwei Modifikationen als Wurtzit und Sphalerit bekannt ist, deren Umwandlungspunkt bei etwa 1020° liegt. Tatsächlich zeigten sich auch je nach der Glühtemperatur zwei Spektren, der niedrigen Glühstufe entsprechend das Spektrum der Tab. 10, der hohen Glühstufe entsprechend das Spektrum der Tab. 5.

Das n -Spektrum des Sm in ZnS zeigt eine wesentlich andere Verteilung der Teilgruppen als das h -Spektrum. Es koinzidiert eine größere Zahl von Linien der beiden Spektren. Es ist möglich, daß das h -Spektrum (Tab. 5) noch eine Beimengung des n -Spektrums enthält, doch ist die Entscheidung hierüber aus den Intensitätsverhältnissen der Linien, wie sie sich für CaS durchführen ließ, hier nur schwierig zu treffen. Aus diesem Grunde ist es auch nicht ohne weiteres möglich, die für die Zusammengehörigkeit der Spektren charakteristische Grundlinie anzugeben.

Um zu entscheiden, ob tatsächlich eine Änderung der Gitterstruktur für die Änderung des Spektren verantwortlich zu machen ist, wurde auch eine direkte Untersuchung der

Tabelle 10
ZnSSm (tief gegläht)

ZT				-150°			
Nr.	λ	I.	B.	λ	I.	B.	ν
1				6588	1	diff.	15175
2	6580	2	diff.				15193
3	6555	1	diff.				15251
4	6533,0	10	f.	6534,0	6	f.	15300
5				6525,0	1	f.	15321
6				6507,0	4	f.	15364
7	6489,5	2	z. f.	6494,0	3	f.	15394
8	6465	2	z. f.				15464
9	6429,0	2	diff.				15550
10				6064,0	2	f.	16486
11	6058	1	diff.	6062,0	2	f.	16492
12				6040,0	2	f.	16652
13	5744,5	2	s. diff.				17402
14	5692,0	9	f.	5693,0	3	f.	17560
15				5690,8	1	f.	17567
16				5680,0	1	diff.	17601
17	5625	0					17772

Struktur der Phosphore durch Interferenzanalyse mittels Röntgenstrahlen vorgenommen¹⁾, worüber im Zusammenhang an anderer Stelle berichtet werden soll. Es scheint sich hiernach, im Gegensatz zu der oben geäußerten Vermutung, nicht um den Einfluß des Auftretens verschiedener Modifikationen des Grundmaterials, sondern um feinere Änderungen im Gitteraufbau zu handeln.

B. Sulfate

9. *Historisches. Darstellung und allgemeine Eigenschaften.* — Die Phosphoreszenz geeigneter Metalle in Sulfaten ist schon von Lecoq de Boisbaudran²⁾ und E. Wiedemann und G. C. Schmidt³⁾ festgestellt worden; es waren hauptsächlich Mn, Cd und ähnliche Metalle, die, wie in den Sulfidphosphoren, sich auch hier wirksam zeigten. Leuchten von seltenen Erden in CaSO_4 während der Erregung mit Kathodenstrahlen hat auch G. Urbain⁴⁾ beobachtet und neuerdings hat während der

1) Gemeinsam mit Hrn. Dr. J. Böhm. (Freiburg).

2) Compt. rend. 101, 103—105. 1885—87.

3) Wied. Ann. 54. S. 614. 1895.

4) G. Urbain, Ann. de chim. [8] 18. 1909.

Ausführung vorliegender Arbeit Hr. Travniček¹⁾ das Leuchten des Samariums in MgSO_4 , SrSO_4 und BaSO_4 untersucht.

Eine eingehendere Untersuchung der Sulfate im Rahmen der vorliegenden Arbeit war aus mehreren Gründen erwünscht. Die bis jetzt vorliegenden Messungen der Sulfate sind nur mit sehr geringer Dispersion ausgeführt, so daß sicher nicht alle Linien aufgelöst waren. Es war vor allem notwendig, die Sulfatspektren auch mit der im vorliegenden zur Verfügung stehenden großen Dispersion zu untersuchen, um festzustellen, inwieweit der Sulfatgehalt der Sulfidphosphore sich in deren Spektren störend bemerkbar gemacht haben könnte, da es für das Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten erforderlich ist, daß das zur Verfügung stehende Spektrum in seiner Zusammensetzung auch wirklich gut definiert ist. Ein weiterer Grund war die Frage, ob die Sulfatphosphore auch ein ebenso scharfes Spektrum geben würden, wie die Sulfidphosphore, da sich bei diesen ein verbreiternder Einfluß des Sulfatgehaltes des Grundmaterials bemerkbar machte. Ferner war die Veränderung der Spektren beim Übergang von Sulfid zu Sulfat zu untersuchen und schließlich war auch die Frage nach dem Einfluß der Wertigkeit des Kations und des Kristallaufbaus des Grundmaterials an den Sulfaten, welche besser zugänglich sind als die Sulfide, namentlich bei den Alkalien und Erden, leicht zu studieren. Es wurden folgende Sulfate untersucht: Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 ; MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

Die Darstellung wurde in folgender Weise vorgenommen: Ein geeignetes Salz (Nitrat, Sulfat, Carbonat, bei Rb auch das Bromid) wurde nach Verreiben mit dem Zusatzmittel mit einigen Tropfen einer geeignet konzentrierten Samariumnitratlösung im Platintiegel versetzt und mit einer überschüssigen Menge von reinster konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Nach Aufhören der Nebelbildung wurde die Temperatur rasch erhöht und im gut bedeckten Platintiegel bis zu 10 Min. auf etwa 900° mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Die Dauer der Erhitzung richtete sich nach der Zersetzlichkeit der betreffenden Sulfate. So wurde beispielsweise $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nach 3 Min. Glühen

1) M. Travniček, Ann. d. Phys. 79. S. 256. 1926.

nochmals mit etwas Schwefelsäure aufgenommen und nach beendetem Abrauchen derselben nunmehr 30 Sek. ziemlich hoch erhitzt. Ähnlich wurde bei CdSO_4 und ZnSO_4 vorgegangen. Als Zusatz wurden meist Fluoride in Mengen von etwa 0,05 des Grundmaterials gewählt, meist Mischungen von MgF_2 oder CaF_2 mit NaF , in einigen Fällen wurden auch Spuren von anderen Sulfaten oder Natriumborat zugefügt. Bei den zugefügten Mengen ließ sich ein Einfluß der Zusätze nicht erkennen. Nur am K_2SO_4 wurde beobachtet, daß die Spektren einiger Präparate stärkere Verschiedenheiten zeigten, doch ist dies wahrscheinlich auf einen noch merklichen und etwas wechselnden Gehalt dieser Präparate an KHSO_4 zurückzuführen.

Obwohl alle diese Phosphore Zusatzmengen in der bei den Sulfiden üblichen Konzentration enthalten, ist das Nachleuchten derselben, sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei -150° nur phosphoroskopisch kurz. Das Leuchten während der Erregung — wohl, wie bei den Sulfiden zum Hauptteil auf dem Leuchten von Zentren kurzer Dauer beruhend — ist in vielen Fällen bei geeigneter Erregung von außerordentlicher Helligkeit und übertrifft darin bei CaSO_4 und SrSO_4 sämtliche mir bekannten Stoffe. Der Grund scheint in der größeren Durchsichtigkeit des Phosphormaterials zu liegen, so daß die Schwächung durch die pulverförmige Beschaffenheit viel geringer ist als bei den sonstigen Phosphoren; dies zeigt sich auch darin, daß grobgepulverte Schichten dieser Sulfate von etwa 1 cm Dicke für das Phosphoreszenzlicht noch gut durchlässig sind. Über die Aufspeicherung und Erregungseigenschaften soll an anderer Stelle berichtet werden und hier, dem Zwecke der vorliegenden Arbeit entsprechend, nur auf die Eigenschaften der Emission eingegangen werden.

10. *Die Spektren der Sulfate.* — Diese sind bei Zimmertemperatur wesentlich verwaschener als die der Sulfide, werden jedoch bei tiefen Temperaturen wenigstens in einigen Fällen fast ebenso scharf wie die Sulfidspektren. Die Teilung des Spektrums in drei Teilgruppen bleibt durchweg erhalten (über das Auftreten neuer Teilgruppen bei CaSO_4 , SrSO_4 und BaSO_4 vgl. Abschnitt 12). Die einzelnen Teilgruppen zeigen, wie bei den Sulfiden in großen Zügen Dublettcharakter, doch ist die

relative Intensität der einzelnen Komponenten oft so verschieden, daß die eine unter Umständen fast ganz verschwindet. Auf die Gesetzmäßigkeiten in den Spektren und ihre Deutung wird im Schlußteil dieser Arbeit eingegangen werden. Die Erregung der Phosphore erfolgte durchweg mit der bei den Sulfiden (Abschn. 3) angegebenen Einrichtung, die sich, da alle diese Sulfate genügend langwellige Erregungsmaxima haben, als durchaus genügend zeigte. Nur bei den Sulfaten mit einwertigem Kation lag das Erregungsgebiet nicht ganz günstig, doch reichte die erzielbare Intensität für die Aufnahmen aus. Die Tabellen 11—21 zeigen die bei der Messung der Spektren, von denen einige in Taf. X und XI wiedergegeben sind. Der Vollständigkeit halber sei hier ferner das Spektrum des Sm in Gadoliniumsulfat angeführt, das Urbain¹⁾ bei Erregung mit Kathodenstrahlen untersucht hat (Tab. 23).

11. *Bemerkungen zu den einzelnen Spektren.* — Auffallend ist bei allen Spektren, bei Z. T. im Vergleich zu den Sulfidspektren, die geringe Helligkeit der α_c -Teilgruppe. Infolgedessen ist auch das Leuchten wesentlich röter als das der Sulfidphosphore. Bei tieferen Temperaturen sind es namentlich die Sulfate der einwertigen Kationen, die diese geringe Intensität der α_c -Teilgruppe zeigen. Auffallend ist ferner, daß die Teilgruppen nicht so symmetrisch in ihrer Intensitätsverteilung sind, wie die Sulfidteilgruppen, daß vielmehr die Unterbanden alle nach Rot zu viel weniger rasch in ihrer Intensität abnehmen als nach Violett zu. Das kommt vor allem auch in den Spektren bei tiefen Temperaturen zum Ausdruck, wo die Unterbanden an der kurzwelligen Seite der Hauptlinie immer nur sehr geringe Intensität zeigen. Es ist also auffallenderweise in den einzelnen Teilbanden dieselbe Bevorzugung der langwelligen Komponenten zu finden, wie sie für das Gesamtspektrum auffällt. Da die Gesetzmäßigkeiten eingehend im Zusammenhang im Schlußteil behandelt werden, sei hier nur auf die allgemeinsten Zusammenhänge hingewiesen. (Für das Folgende vgl. Taf. X und XI.)

Die Spektren der *Alkalisulfate* zeigen nur eine sehr geringe spektrale Verschiebung. Die Hauptlinie der α_c - und

1) G. Urbain, Ann. de chim. 18. 1909.

Z. T.

Tabelle 11. Na_2SO_4

Nr.	λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung
1	6435—6413	10	s. diff.	
2				
3				
4	5972—5952	8	s. diff.	
5				
6				
7				
8	5613—5603	2	s. diff.	

Z. T.

Tabelle 12. Na_2SO_4

Nr.	λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung
1	6545	4	s. diff.	Beginn des Untergrundes
2	6509—6501—6480			
3	6440—6408			
4		8	„	
5	6103	10	br. diff.	Beginn des Untergrundes
6				
7				
8	5977—5947			
9				
10	5887			
11	5658—5643	3	s. diff.	
12	5624—5606	3	„	

Z. T.

Tabelle 13. K_2SO_4

Nr.	λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung
1	6435—6415	6	s. diff.	Bande von 6510—6390
2				
3	5972—5953	8	s. diff.	6075—5920 Bande, darin [Nr. 6]
4				
5				
6				
7				
8	5667—5646	1	s. diff.	
9	5617—5601	1	„	

1. $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{Sm}$

-150°

λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung	ν
6469—6456	0			{15454
6425,0	8	f.		{15485
6411,8	5	"		{15560
				{15592
6060—6047	0			{16497
6019—5997	1	diff.		{16532
5961,3	8	f.		{16609
5940,2	6	"		{16670
				{16770
				{16830
5605,8	6			17734

2. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Sm}$

fl. L.

λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung	ν
6531			Beginn d. Untergrundes	15307
6500—6483	4	diff.		{15380
6436,0	6	"		{15421
6415,0	6	"		{15533
				{15584
6097—6075	3	diff.		{16397
6016	3	"	[Untergrundes	{16456
6007			Beginn des stärkeren	16618
5973	8	"	verbunden mit d. vor-	16643
5959	8	"	hergehenden	16737
5940			Ende d. Untergrundes	16777
				16830
5649	3	diff.		17697
5617	8	"		17798

3. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Sm}$

-150°

λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung	ν
6418,0	3	f.	in einer Bande von	15577
6415,0	3	"	[6424—6413	15584
6070—6053	0			{16470
6025	0			{16516
5990	0			{16593
5961,7	5	f.		{16690
5955,3	5	"	Untergrund bis	{16769
				{16787
5658	0		fraglich	17669
5609—5604,3—5599	1	breit	vielleicht doppelt	17838

Z. T.

Tabelle 14.

Rb₂SO₄

Nr.	λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung
1	6501			Beginn des Untergrundes
2				
3				
4				
5	6444 — 6413	5	diff.	
6				
7	6007 — 5992	2	diff.	
8				
9	5975 — 5952	3	„	
10				
11				
12	5643 — 5616	1	diff.	
13				
14				
15				
16				

Z. T.

Tabelle 15.

MgSO₄

Nr.	λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung
1	6566—6540—6529	3	alles s. diff.	
2				
3				
4	6467 — 6447	6		
5	6430 — 6412	9		
6				
7	6356			Ende des Untergrundes
8				
9	6125			Beginn des Untergrundes
10				
11				
12				
13	6080 — 6048	3		
14	6003 — 5978	7		
15	5965 — 5946	10		
16				
17	5876			Ende des Untergrundes

4. $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{Sm}$

- 150°

λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	"
6570	1	diff.		15216
6581	3	"		15307
6483	3	"		15421
6452	3	"		15495
6497	7	"		15531
6422	7	"		15567
6086	1	diff.		16563
6011	3	"		16631
5996	6	"		16673
5969	8	"		16748
5959	7	"		16777
5686	0			17582
5659	1	diff.		17666
5638	2	"		17732
5627	4	"		17766
5613	3	"		17811

5. MgSO_4Sm

- 150°

λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	"
6614			Beginn d. Untergrundes	15115
6565 — 6530	5	diff.		{ 15228
6506 — 6485	5	"		{ 15310
				{ 15366
6466	6	f.		{ 15416
6460—6455—6444	9	breit		{ 15461
6427 — 6411	10	s. breit	vielleicht doppelt	{ 15487
6399	3	f.		{ 15555
6387			Ende d. Untergrundes	{ 15594
				{ 15623
				{ 15652
6176,8	0			16185
6159,5	0			16231
6122,0	2	diff.		16330
6117,5	3	"		16342
6079 — 6057	6	"	Abfall bis 6047	{ 16445
				{ 16505
5994,5	8	s. f.	In einer Bande von	16677
5985,5	7	"	6013—5978	16702
5968 — 5937	10	s. breit	nach läng. λ abfallend; wahrscheinl. Komplex	{ 16751
			Ende d. Untergrundes	{ 16839

Tabelle 18. CaSO_4 , Sm

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
18				
19	5749	0		
20	5713	1		
21	5675,0	1		
22				
23	5659,0	2		sehr verwaschen und mit einander verbunden
24	5642,0	2		
25				
26	5619,5	3		
27				
28	5597,0	7		
29	5577	4		
30	5563	3		

Z. T.

Tabelle 19. CaSO_4 , Sm

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6541			Beginn des Untergrundes
2				
3				
4	6504	1	diff.	
5				
6	6479	3	s. diff.	6483—6
7	6464—6457—6449	6	"	
8	6439—6432—6426	7	"	
9				
10	6397	2	diff.	6365 Ende d. Untergrundes
11	6072			Beginn des Untergrundes
12				
13				
14	6036 — 6021	6	s. diff.	
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23	5964—5956—5951	9	"	
24				
25				
26				
27				
28				
29	5861			Ende des Untergrundes

15. MgSO_4Sm (Fortsetzung)

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
5808	0	diff.		17228
5753	0	"		17377
5714,5	2	"	Hof	17494
5676,0	4	f.	[langwell. Kante einer bei 5640 beginn. Bande	17623
5658,2	5	f.] in einer diff. Bande	17669
5650,2	5	f.		17694
5641,5	4	diff.	wahrsch. dopp.; schwäch.	17721
5630,1	4	f.	[Komp. nach kürz. λ	17757
5622,5	6	diff.	nach kürz. λ verwasch.	17781
5607,7	4	s. f.		17828
5602—5597—5591	8	breit		17862
5579,5	7	"	Maximum	17919
5567,4	4	f.		17957

16. CaSO_4Sm

— 150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6535			Beginn d. Untergrundes	15298
6516,0	1	f.		15343
6510,5	1	f.		15355
6500,0	3	f.		15380
6489,3	0	f.		15406
6475,5	2	f.	[Begleiter	15438
6468—6455,5—6448	5	breit	vielleicht m. längerwell.	15486
6430	5	f.	(Hof nach kürzeren λ)	15548
6405,9	0	f.		15606
6391,5	0	f.		15641
6053,5	2	f.		16515
6047,0	2	f.		16532
6040,5	2	etw. diff.		16550
6031,0	7	z. f.		16576
6022,9	7	"		16599
6015,6	3	etw. diff.		16618
6008,1	4	diff.		16639
5998	1	etw. diff.		16668
5998	1	f.		16681
5989,0	1	f.		16693
5981,3	2	f.	verbunden mit 22	16714
5974,0	3	f.	verbunden mit 23	16734
5961,2	10	diff.		16770
5955,0	10	"		16788
5950,7	4	f.		16800
5922,5	1	f.		16880
5900,0	1	f.		16944
5884,5	0			16989
5863	0			17051

Tabelle 16. BaSO_4, Sn

Nr.	λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung
30				
31	5646 — 5623	7	diff.	
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38	5549	0		

Tabelle 17. SrSO_4, Sn

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung
1	6503			Beginn des Untergrundes
2				
3	6457	4	s. diff.	
4				
5	6405—6387	9	s. diff.	
6				
7				
8	6047			Beginn des Untergrundes
9				
10	5965	5	diff.	
11	5940—5927	10	s. diff.	
12	5894			Ende des Untergrundes
13	5825	1		
14				
15				
16	5640	4	s. diff.	
17	5589—5577	8	s. diff.	
18				

Tabelle 18. BaSO_4, S

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung
1	6690—6342			Untergrund, darin Nr. 4
2				
3				
4	6399—6385	7	diff.	
5				

16. $\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sm}$ (Fortsetzung)

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
5676,3	0			17612
5643,6	4	f.		17714
5636,8	7	etw. diff.		17736
5628,1	9	f.		17763
5621,4	1	f.		17784
5590,5	0			17882
5587,0	0			17894
5577,6	0			17924
				18016

17. SrSO_4, Sm

-150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6498	2	diff.		15385
6484,8	2	diff.		15416
6451,2	5	diff.		15497
6412,0	2	f.	{ verbunden mit der folgenden }	15591
6404—6397,5—6392	10	f.		15627
6376,1	0			15679
6363	0			15711
6031,7	1	diff.		16574
5912—5999,3—5993,8	4	diff.		16664
5972—5963,5—5957	8	diff.	{ nach kurzem λ sehr steil abfallend }	16764
5932,5	10	f.		16852
5902,7	1	diff.		16937
				17163
5664,2	1			17650
5653,1	1			17684
5636,8	3	diff.		17736
5582,6	10	f.		17908
5556,5	2	diff.		17992

18. BaSO_4, Sm

-150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6482,5	5	f.		15422
6462,0	4	f.		15471
6430,0	3	diff.		15548
6403—6390,5—6381	10	breit	{ nach längeren λ allmählich, nach kürzeren sehr steil abfallend }	15644

Tabelle 18. BaSO₄S

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
5	6035—5889			Untergrund, darin Nr.
6				
7				
8				
9	5936—5924	6	diff.	
10				
11	5832—5823	1	breit	
12				
13	5795—5619	3	breit	
14				
15	5582—5567	4	diff.	

Tabelle 19. ZnSO₄S

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6516	3	diff.	{ wahrscheinlich komplex max. 6466 und 6448
2	6473 — 6450	8	diff.	
3				
4				{ wahrscheinlich komplex max. 6433 und 6417
5	6436 — 6418	8	diff.	
6				
7				
8				
9	6074	4	diff.	
10	6052	4	diff.	
11	6009	8	z. f.	
12	5995—5981	10	breit	
13				
14				
15	5965—5953	8	breit	nach kürz. λ verwachsen
16	5707	2	diff.	
17				
18	5645	5	diff.	
19	5619	5	f.	
20	5608	3	f.	

18. BaSO₄Sm (Fortsetzung.)

- 150°

λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	ν
6016,0	5	diff.	wie Linie 4	16618
6001,5—5986,5	8	breit		16658
5972,0	8	f.		16700
5959—5944—5940	9	breit		16740
5932—5926—5921	10	"		16819
5910,0	8	f.		16870
				16916
				17155
5646	4	diff.	{ Maximum; Abfall wie Linie 4 }	17707
5632	4	diff.		17751
5573,5	10	f.		17937
5564,5	4	f.		17965

19. ZnSO₄Sm

- 150°

λ	Int.	Beschaffen- heit	Anmerkung	ν
6514	1	diff.		15347
6470,0	5	f.		15452
6460,0	7	f.		15476
6449,0	6	f.		15502
6429,3	6	f.		15549
6155	0	diff.	wahrscheinlich doppelt	16242
6108	0			16367
6097	0			16397
6072	1			16464
6054,1	1			16513
6008,7	5	diff.	verbunden m. d. folgenden	16638
5990,2	10	breit		16689
5984,2	5	f.		16706
5976,0	5	f.		16729
5958,8	7	diff.		16777
5707	3	diff.		17517
5650	4	diff.		17694
5644,2	5	f.		17712
5617,5	9	f.		17796
5609	6	diff.		17823

Z. T.

Tabelle 20.

Nr.	λ	Int.	Besch.	Anmerkung
1				6565 Beginn d. Untergrundes
2				
3				
4	6506	3	diff.	
5				
6	6454—6442—6432	10	breit	
7				
8				
9	6357	0	diff.	
10				6090 Beginn d. Untergrundes
11				
12				
13	6049	3	diff.	
14				
15	5990—5969	10	s. diff.	
16				
17				
18	5897	0	diff.	
19				5680 Beginn d. Untergrundes
20				
21				
22	5656	3	s. diff.	
23				
24	5636	5	f.	
25				
26	5623	5	f.	
27				
28				

Z. T.

Tabelle 21.

Nr.	λ	Int.	Besch.	Anmerkung
1	6549			Beginn des Untergrundes
2				
3				
4	6453	5	diff.	
5	6434—6413	7	diff.	
6				
7	6029	5	diff.	gleichzeitig Beginn d. Unter- grundes
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14	5964—5951	9	breit	

CdSO₄Sm

- 150°

λ	Int.	Besch.	Anmerkung	ν
6572,0	4	f.		15212
6559—6540	5	breit		15242
6526,8	5	f.		15286
6504,0	5	f.		15317
6481,0	4	f.		15371
6447,0	10	f.		15425
6437,0	10	f.		15507
6421	0			15581
				15570
				(15726)
6127,5	3	diff.		16315
6081,0	9	f.		16440
6066,7	6	diff.		16479
6048,2	9	diff.		16529
6022,0	4	diff.		16601
5985,0	10	f.		16704
5974,0	10	breit		16784
5959	0			16777
				(16953)
5764,0	2	f.		17344
5715	0			17493
5671,0	8	diff.		17629
5660,0	8	f.		17663
5647,2	4	f.		17703
5636,0	10	f.		17738
5629,0	3	f.		17760
5623,8	10	f.		17777
5620,8	9	f.		17786
5602,8	1	f.		17843

Al₂(SO₄)₃Sm

- 150°

λ	Int.	Besch.	Anmerkung	ν
6509,0	4	f.		15359
6499,5	4	f.		15381
6474,3	3	f.		15441
6455,0	5	etw. diff.		15487
6430,0	3	f.		15548
6417,5	0			15578
6030,8	3	f.		16577
6022,8	5	f.		16590
6003,2	3	f.		16639
5998	0			16668
5990	0			16690
5982	0			16712
5978	0			16723
5960,7—5954,0	10	f.		16772
				16791

Tabelle 21.

Nr.	λ	Int.	Besch.	Anmerkung
15	5638	4	f.	
16	5629	3	f.	
17				
18	5589	0		
19	5579	0		

Tabelle 22.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6614	0		
2				
3	6557	0	—	
4	6527	4	diff.	Max.
5	6493	5	"	
6	6477	8	"	
7	6459	1	f.	
8	6438	3	diff.	
9	6413	3	f.	
10	6397	3	s. diff.	Max.
11	6366	0		
12	6130—6117	5	diff.	
13				
14	6068—6049	10	"	
15				
16	6016—6005	10	"	
17				
18	5977—5967	5	"	
19				
20	5952	4	"	
21	5935	4	"	
22	5908	1	"	
23	5836	0		
24	5732	4	diff.	
25	5689	0		
26	5641	10	"	
27	5622	1	"	
28	5599	0		
29	5576	0		

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{Sm}$ (Fortsetzung)

λ	Int.	Besch.	Anmerkung	ν
5687,5	4	f.		17738
5628,0	6	f.		17768
5624	0			17776
				(17887)
				(17919)

 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{Sm}$

- 150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6614,0	2	s. f.		15115
6604,5	2	"		15137
6554,0	3	"		15254
6523,0	10	"		15326
6502,0	3	"		15376
6474,5	10	"		15441
6453,0	3	"		15492
6439,0	3	"		15526
6417,5	0			15578
				(15628)
				(15704)
6121,5	6	s. f.		16331
6113,0	6	"		16354
6056,0	10	breit		16508
6019,0	5	s. f.		16609
6009,2	10	f.		16636
5980,2	5	s. f.		16690
5976,8	8	f.		16727
5971,9	6	"		16740
5951,5	2	s. f.		16798
5938,0	6	f.		16836
				(16921)
				(17130)
5729,0	9	s. f.		17450
				17573
5641,0	10	f.		17722
5622,0	5	"		17782
5594,8	1	s. f.		17869
5574,0	1	s. f.		17935

Tabelle 23
 $Gd_2(SO_4)_3Sm$ nach Urbain (Kathodenstrahlerregung)

Nr.	λ	ν	Int.	Bemerkungen
1	6455	15488	st.	diff.
2	6335	15781		"
3	6035	16565		diff. Max. mit folg.
4	5980	16718	s. st.	verbunden
5	5885	16988		
6	5675	17616	m.	
7	5610	17820	st.	
8	5545	18029	ch.	
9	5465	18293	θ	zweifelhaft

α_0 -Teilgruppen zeigt durchweg fast dieselbe Lage, wenn auch die nach Rot zu folgende Differenzierung der Teilgruppen für die einzelnen Salze verschieden ist. Die α_0 -Teilgruppe zeigt stärkere Abweichungen (vgl. z. B. Li mit Na). Diese scheinen jedoch nicht so sehr in einer Verschiebung der Hauptlinie als vielmehr in einer Änderung der relativen Intensität der Unterbanden dieser Teilgruppe zu beruhen.

Die Sulfate der *zweiwertigen* Kationen zeigen einen etwas komplizierteren Bau, vor allem der α_0 -Teilgruppe, die überhaupt relativ heller ist als bei den Alkalisulfaten. Auch die Schärfe der Linien ist größer als bei den Alkalisulfaten. Die Verschiebung der Hauptlinien geht in demselben Sinne wie es bei den Sulfiden und Oxyden beobachtet wurde. Während bei Übergang von Mg zu Ca eine Verschiebung nach Rot stattfindet, ist die Verschiebung in der Reihe Ca—Sr—Ba nach Violett zu; Zn ist wiederum gegen die Erdalkalien stark nach Rot verschoben, Cd gegen Zn dann wieder analog der Reihe Ca—Sr—Ba nach Violett. Wenigstens gilt dies für den Schwerpunkt des Spektrums. Da aber bei Cd gleichzeitig eine auffallende Verringerung des Abstandes der Teilgruppen eintritt, ist die Verschiebung in der α_0 -Teilgruppe nach Rot zu gerichtet.

Die Sulfate der *dreiwertigen* Kationen zeigen eine bemerkenswerte weitere Verschärfung der Unterbanden, so daß etwa beim Lanthansulfat schon bei Zimmertemperatur eine recht deutliche Auflösung erfolgt. Die Teilgruppen sind in ihrer Intensitätsverteilung noch etwas komplizierter als die

Tabelle 24

Äußere Teilgruppen des Samariums in Erdalkalisulfaten
bei Zimmertemperatur

Grundmaterial	λ	ν	Int.	Anmerkung
<i>MgSO₄</i> :				
α_s	7080	14 102	2	} sehr verwaschen, zusammenhängend
	6930	14 426	2	
	6870	14 552	2	
α_d	5305	18 845	2	breit 5320—5290 5260—5240
	5250	19 042	2	
<i>CaSO₄</i> :				
α_s	6960	14 364	2	} breit, zusammenhängend fraglich
	6910	14 468	2	
	6820	14 659	0	
α_d	5346	18 700	2	mit folg. zusammenhängend, sehr verwaschen 5290—5310
	5331	18 753	2	
	5304	18 848	2	
<i>SrSO₄</i> :				
α_s	6920	14 447	2	6970—6910 6850—6820
	6880	14 673	2	
α_d	5321	18 788	1	} sehr verwaschen, zusammenfließ. 5260—5240, sehr diff.
	5302	18 856	1	
	5254	19 028	2	
<i>BaSO₄</i> :				
α_s	6980	14 323	—	Anfang des Untergrundes, alle [folgenden ziemlich scharf
	6940	14 405	2	
	6920	14 447	2	
	6890	14 510	0	
	6850	14 595	1	
	6820	14 659	2	
	6780	14 745	1	
	6720	14 812	2	
	α_n	6560	15 240	
α_c'	5464	18 297	3	
	5450	18 344	3	
	5424	18 431	0	
α_d	5398	18 520	2	
	5376	18 596	1	
	5359	18 655	2	
	5346	18 700	2	
	5333	18 746	2	
	5312	18 820	1	
	5298	18 870	2	
	5274	18 956	2	
	5255	19 024	2	
	5219?	19 155	0	
5202?	19 218	0		

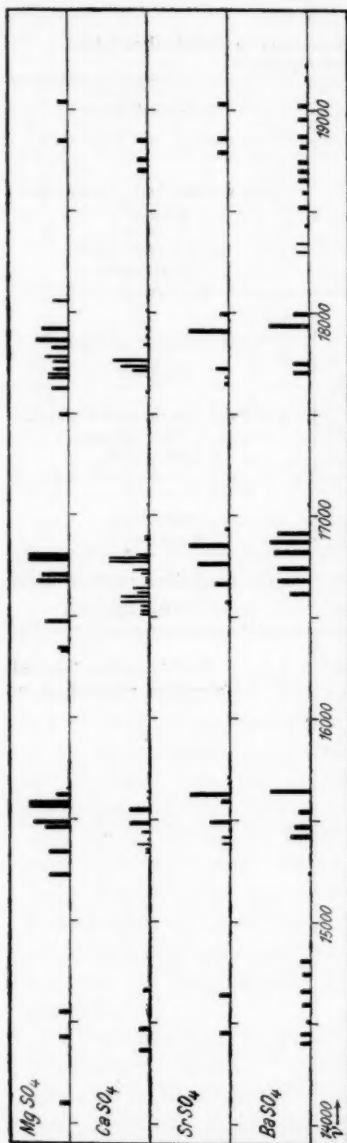


Fig. 3. Spektren des Samariums in Sulfaten

der zweiwertigen Sulfate. Die Verschiebung von Al zu La erfolgt nach längeren Wellen. Die Kompliziertheit des Spektrums im $\text{La}(\text{SO}_4)_3$ läßt, namentlich infolge der großen Intensität der jeweils längstwelligen Glieder der Teilgruppen, den Verdacht aufkommen, daß hier eine Überlagerung zweier Spektrenarten, wie es etwa bei CaS (h - und n -Spektrum, Abschn. 8) beobachtet ist, vorliegen könnte.

12. Erweiterung der Teilbandenzahl. — Für die Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten der Phosphoreszenzspektren ist es sehr wichtig, daß es gelang bei MgSO_4Sm , CaSO_4Sm , SrSO_4Sm und BaSO_4Sm noch weitere Teilgruppen, außer den schon beschriebenen drei aufzufinden, und zwar eine langwellige mit α_2 bezeichnet und eine kurzwellige α_3 . Ihre Intensität ist außerordentlich geringer als die der Hauptgruppen und dürfte etwa nur einige wenige Prozent derselben betragen. Tab. 24 gibt eine Zusammenstellung der

aufgefundenen Linien. Auffallend ist hierbei die große Zahl der einigermaßen scharfen Unterbanden bei BaSO_4 .

Die Feststellung dieser Teilgruppen erfolgte mit einem Fuessschen Einprismenspektrographen. Die Aufnahmen wurden im übrigen genau so, wie in Abschn. 3 angegeben, gemacht. Es genügte im allgemeinen eine Expositionszeit von etwa 40 Min., um die neuen Teilbanden zu erhalten, wobei allerdings die mittleren Teilgruppen schon außerordentlich stark überexponiert waren. Fig. 3 zeigt etwas schematisch die Lage der neuen Teilgruppen im Vergleich zu den Hauptlinien der mittleren Teilgruppen. Daß bei den anderen Phosphoren ebenfalls noch neue Teilgruppen auftreten, ist wohl möglich bis jetzt ist es aber noch nicht, auch nicht okular, gelungen, solche vor allem bei den allerdings nicht ganz so stark leuchtenden Sulfiden aufzufinden.

Marburg, 1. September 1927.

(Eingegangen 5. September 1927)

**2. Der selbsttönende Kristall
als thermischer Effekt;
von Franziska Seidl**

A. Trevelyan machte bereits im Jahre 1829 die Beobachtung, daß ein heißes Eisenstück, gegen einen Bleiblock gelegt, einen Ton erzeugt. Gilbert stellte fest, daß dabei der Ton von einem Zittern der Metallmasse begleitet war. Faraday, Seebeck und andere Forscher schlossen sich alle der Erklärung Trevelyans an, der der Meinung war, daß die Ursache der Vibrationen die Ausdehnung des kalten Metalles an den abwechselnden Berührungsstellen mit dem heißen Metalle sei (Trevelyanscher Wackler).

Tyndall, der gleichfalls obiger Ansicht war, stellte diesbezügliche Versuche nicht nur mit Metallen verschiedener Wärmeleitfähigkeit, sondern auch mit gleichen Metallen, und zwar Eisen auf Eisen, Kupfer auf Kupfer, Messing auf Messing und Silber auf Silber an. Der Effekt blieb aber auch dann nicht aus, wenn Messing auf Bergkristall, auf Rauchtöps, Flußspat, vorzüglich aber auf Steinsalz verwendet wurde.

Auf diese Art der Tonerzeugung führt K. Lichteneker den „selbsttönenden“ Kristall zurück.

Ganz kurz möchte ich hier nochmals erwähnen, daß ich anlässlich einer Untersuchung über den schwingenden Kristall in der von Lossew angegebenen Schaltung des selbsttönenden Lichtbogens die Beobachtung machte, daß an der Kontaktstelle (Metallelektrode-Kristall) ein stabiler reiner Ton zu hören war.

Diese Erscheinung ist von der Größe der angelegten Spannung und vom mechanischen Druck der Spitze auf den Kristall abhängig; ferner ist für den Effekt die die Kontaktstelle umgebende Gashölle wesentlich. Bei einem bestimmten Vakuum setzen die elektromagnetischen Schwingungen aus.

Vergrößert man aber den Druck bis zum Anfangswert, dann setzen die Schwingungen wieder ein. Nachdem beim Evakuieren eine akustische Wirkung nicht wahrzunehmen ist, muß der Vorgang mit Hilfe des Oszillographen beobachtet werden. Letztere Beobachtung ist zwar für die erzeugten elektromagnetischen Schwingungen von großem Interesse, und es kommt die akustische Wirkung nur insofern in Betracht, als letztere gleichzeitig an Intensität mit der elektromagnetischen Schwingungsenergie abnimmt, was Anlaß zur Annahme gibt, daß elektromagnetische und akustische Schwingungserzeugung ihren Sitz in der an der Kontaktstelle befindlichen Gasschichte haben. Die Erscheinung des „selbsttönenden“ Kristalles wurde mit Rücksicht auf die vielen Ähnlichkeiten mit dem selbsttönenden Lichtbogen, möglicherweise durch einen mikroskopisch kleinen Lichtbogen oder einer anderen Gasentladung gedeutet. Die Gasentladungsstrecke wurde parallel liegend zu einer direkten Berührungsstelle angenommen. Diese Annahme erscheint begründet durch die große Stromdichte an der Spitze, die ungefähr 100 Amp./mm^2 beträgt, ferner durch die hohe Feldstärke in der unmittelbaren Umgebung der direkten Berührungsstelle. An der Kontaktstelle selbst liegen ungefähr 6 Volt (für Rotzinkerz), so daß bei einer Entfernung zwischen 0,01 und 0,001 mm ein Spannungsgefälle zwischen $6,10^3$ und $6,10^4$ Volt besteht. Zur weiteren Begründung muß erwähnt werden, daß während des Tönens im Dunkeln eine Lichterscheinung, die manchmal rötlich ist, beobachtet werden kann. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, um eine Gasentladung zu beeinflussen, die folgende Resultate ergaben.

Wurde die Einstellvorrichtung in ein starkes Magnetfeld gebracht, so wurde die Tonfrequenz erniedrigt. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß zu diesen Versuchen nicht wie gewöhnlich eine Stahlspitze verwendet wurde, sondern Materialien, welche vom Magnetfelde nicht beeinflußt werden. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß zunächst die Frequenz im Magnetfeld, dann ohne Magnetfeld und zur Kontrolle nochmals mit Magnetfeld bestimmt wurde. Immer wieder zeigten die Oszillogramme eine Abnahme der Frequenz, sobald das Magnetfeld eingeschaltet worden war. Wie die folgende Tabelle zeigt, wurden Wolfram und Silber gewählt:

Material	1. Aufnahme	2. Aufnahme	3. Aufnahme
Silber . .	mit M. F. 836,1	ohne M. F. 848,2	mit M. F. 836,1
Wolfram .	mit M. F. 904,0	ohne M. F. 930,0	mit M. F. 904,0

In dieser Tabelle bedeutet M. F. magnetisches Feld und die Zahlen geben die Frequenz in Hertz an.

Auch wurde die Einstellvorrichtung unter Paraffinöl gebracht, um zu zeigen, daß die die Kontaktstelle umgebende Gashülle für den Effekt notwendig ist. Das Tönen hielt an und setzte erst bei Erhitzung des Paraffinöles aus. Es wurde angenommen, daß die an der Kristalloberfläche festsitzende Gasschichte, die sich ja auch in unmittelbarer Umgebung der Kontaktstelle befindet, zunächst vom Paraffinöl nicht verdrängt wird. Erst beim Erhitzen entweicht die Gasschichte von der Kristallfläche und das Paraffinöl tritt an ihre Stelle. In diesem Augenblick hört das Tönen auf und kann auch durch Spannungsänderung nicht mehr hervorgerufen werden. Es wurden mehrere Beobachtungen gemacht, die alle das gleiche Resultat ergaben.

Wenn man den „selbsttönenden“ Kristall in Glimmlampenschaltung verwendet, so konnte man mit demselben ein periodisches Tönen erzeugen, wie man es bekannterweise erreicht, wenn man eine Glimmlampe parallel zu einem Kondensator schaltet und zu dieser Gruppe in Serie einen hochohmigen Widerstand legt. Ebenso wie bei der Glimmlampe setzt auch beim „selbsttönenden Kristall“ in ebenerwähnter Schaltung das Schwingen und somit auch das Tönen beim Abwärtsgehen mit der Spannung bei tieferen Spannungswerten ein, als es beim Aufwärtsgehen mit der Spannung aussetzt.

Es war sehr naheliegend, nachdem sich auch noch erwies, daß eine akustische Frequenzänderung in gleicher Weise und gleichzeitig mit der elektromagnetischen Frequenzänderung erfolgte, den Ursprung der elektromagnetischen und akustischen Schwingungen in die Gasschichte zu verlegen.

K. Lichtenecker¹⁾ versucht den „selbsttönenden“ Kristall auf Grund des in guten Wärmeleitern, wie in den Metallen, herrschenden hohen Temperaturgefälles zu erklären und erinnert zunächst an den Trevelyanschen Wackler. Ferner weist er

1) K. Lichtenecker, Zeitschr. f. techn. Phys. S. 161. 4. 1927.

auf die von Benedicks¹⁾ zur Erzeugung hoher Temperaturgefälle verwendete Temperatordrossel. Eine solche kann dadurch erhalten werden, daß man einen Keil auf ein kompaktes Metallstück aufsetzt.

Seiner Erklärungsweise nach bilden beim selbsttönenden Kristall die durch den Kristallkontakt ausgelösten Schwingungen des elektrischen Schwingungskreises höchstens die Rolle eines anregenden Agens. Es soll das steile Temperaturgefälle an der Spitze Anlaß geben, daß eine akustische Wirkung hervorgerufen wird. Hält man sich das Experiment des Trevelyanschen Wacklers vor Augen, so ist das Selbsttönen des Kristalles nach Auffassung K. Lichteneckers so zu erklären, daß im Rhythmus der erzeugten elektromagnetischen Schwingungen eine Erhitzung und gleichzeitige Ausdehnung einerseits der Spitze, andererseits der berührten Kristallstelle stattfindet und auf diese Weise die Umsetzung elektromagnetischer Schwingungen in akustische ausgelöst wird.

Sollen die elektromagnetischen Schwingungen nur das anregende Agens bilden, so müßte für die akustische Wirkung ein kurz andauerndes Einschalten des Schwingungskreises genügen, um das Tönen einzuleiten und nach Abschalten des Schwingungskreises wäre zu erwarten, daß nicht unbedingt gleichzeitig mit dem Abschalten des Schwingungskreises die akustische Wirkung gänzlich verschwindet. K. Lichtenecker betont in seiner Arbeit, daß die elektromagnetischen Schwingungen ohne Frage für das mechanische Anstoßen der akustischen Schwingungen oder für deren *gesicherte* Aufrechterhaltung in Betracht kommen können.

Danach wären die elektromagnetischen Schwingungen für das Zustandekommen des Effektes wohl unterstützend, aber *nicht unbedingt notwendig*.

Zur Bekräftigung seiner versuchsweisen Annahme führt Lichtenecker einige von mir ausgeführte Versuche und deren Resultate an, und bezieht sich zunächst darauf, „daß der Ton unbeschadet gleicher Frequenz des elektrischen Schwingungskreises an den verschiedenen Stellen des Kristalles, also bei verschiedener mechanischer Bindung mit der Kristallunterlage, eine verschiedene Tonhöhe haben kann“.

1) C. Benedicks, Ann. d. Phys. 55. S. 1. 1918.

Es erscheint mir in diesem Falle sehr gut möglich, daß die mechanische Bindung, das heißt der Druck, mit dem die Metallelektrode aufsitzt, an verschiedenen Stellen gleich groß sein kann und trotzdem verschiedene Tonfrequenz erzeugt wird. Da Rotzinkerz kein homogenes Gebilde ist, kann an verschiedenen Stellen die Leitfähigkeit verschieden sein und dadurch die direkte Berührungsstelle Anlaß zur Änderung der Tonfrequenz werden.

Bezüglich der mechanischen Bindung möchte ich erwähnen, daß die Spitze oft so fest aufsitzt, daß es nicht mehr möglich ist, den Druck mit der Einstellschraube zu vergrößern und man nachher auf der Kristalloberfläche eine Verletzung derselben durch die Spitze sehen kann. Außerdem sei hier noch ausdrücklich erwähnt, daß verschiedene Einstellvorrichtungen, darunter solche ohne jede Federung der Spitze verwendet wurden, so daß dieselbe keinerlei Bewegungsfreiheit hatte.

Ferner führt Lichteneker die von mir gemachte Beobachtung an, „daß die Tonhöhe sich stetig mit der angelegten Spannung und damit mit der ins Spiel kommenden Energie und Jouleschen Erwärmung der Kontaktstelle ändert“, und hebt ganz besonders hervor, daß es mir auch gelungen ist, das Tönen wahrzunehmen, wenn der Kristallstahlkontakt einfach an eine Gleichstromspannung gelegt wurde. Dazu wurden Akkumulatoren verwendet. Das Tönen war nicht längere Zeit zu erhalten und änderte auch mit der Spannungsänderung fast nicht die Tonhöhe. Anders war es bei Verwendung der Netzspannung. Es war ein stabiler Ton zu hören, der bei Spannungsänderung wohl seine Intensität, aber nicht seine Frequenz veränderte. Es hatte den Anschein, als ob der den Ton erzeugende Wechselstrom seinen Ursprung im Netz habe. Bezüglich der verwendeten Akkumulatoren sei noch erwähnt, daß ihre Spannung von der Schalttafel abgenommen wurde und somit ebenfalls die Möglichkeit eines induzierten Wechselstromes besteht. Nach Lichteneker mußte ein Versuch mit Akkumulatoren derart verlaufen, daß mit zunehmender oder abnehmender Spannung eine Frequenzänderung vor sich geht. Denn nach seiner Auffassung ist der Effekt nur vom Temperaturgefälle und von der mechanischen Bindung abhängig. Letztere konnte infolge der Telephonkon-

struktion als Einstellvorrichtung in feinsten Weise variiert werden. Das Temperaturgefälle ändert sich mit der Spannung. In der nächsten Arbeit wird dieses Experiment mit eingeschaltetem Oszillographen wiederholt werden. Zeigt der Oszillograph keinen Wechselstrom an und besteht eine akustische Wirkung, dann ist die thermische Auffassung Lichteneckers bestätigt.

Mit Hilfe der Annahme zweier parallel geschalteter Widerstände, von denen der eine durch die direkte Berührungsstelle, der zweite durch eine Gasentladungsstrecke gebildet wird, versuchte ich die ganzen Versuchsergebnisse zu deuten und damit auch die Abhängigkeit der Frequenz vom mechanischen Druck. Die Frequenz steigt erfahrungsgemäß, wenn die Stromstärke zunimmt. Bezeichnet man den Kontaktwiderstand mit K und den Widerstand der Gasstrecke mit L , dann wird die Gesamtleitfähigkeit ausgedrückt durch:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K} + \frac{1}{L}.$$

Wird durch Vergrößerung des mechanischen Druckes der Kontaktwiderstand vermindert, so wird $\frac{1}{K}$ größer, und es wird bei gleicher Gesamtstromstärke ein kleinerer Strom durch L fließen. Stromabnahme hat aber Frequenzerniedrigung zur Folge. Bei immerwährender Verbesserung des Kontaktes durch Druckerhöhung müßte das Tönen aufhören.

Ein Experiment, welches einerseits unter günstigsten Bedingungen für die Lichteneckersche Auffassung bezüglich der alleinigen Abhängigkeit der akustischen Erscheinung von einem hohen Temperaturgefälle gemacht wurde, andererseits die günstigsten Bedingungen hatte für die Annahme, daß nach meiner Auffassung bei vorzüglichstem Kontakt das Tönen aufhören müßte, bestand in folgendem.

Eine Messingstange von 16 mm Durchmesser und 24 cm Länge wurde in der Mitte zu einer Drossel abgedreht (Fig. 1). Die engste Stelle hatte einen Querschnitt von etwa 0,2 mm², die Stromdichte an dieser Stelle betrug etwa 250 Amp. pro Quadratmillimeter. Durch diese Anordnung waren auch ausgezeichnete Abkühlungsverhältnisse geschaffen. Die Drossel wurde mit 600 bis 3000 Perioden durch eine Hochfrequenzmaschine gespeist.

Es konnte in diesem Falle keine akustische Wirkung festgestellt werden. Das heißt, daß eine Ausdehnung der Drosselstelle im Rhythmus der Hochfrequenz, oder überhaupt eine periodische Ausdehnung nicht stattgefunden hat und ich glaube aus diesem Falle schließen zu dürfen, daß man auf eine Gasstrecke nicht

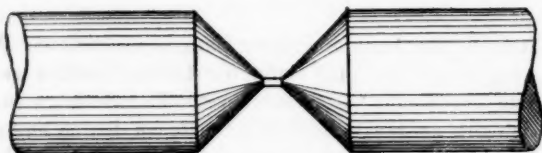


Fig. 1

verzichten kann. Die Enden der Messingstange sind frei beweglich, so daß eine mechanische Bewegung nicht behindert werden konnte.

Zur Feststellung einer Gasentladung während des Tönens wurde ein Hochfrequenzstrom durch einen Stahlspitze-Messingkontakt geschickt (Fig. 2). Die Stahlspitze war zwischen zwei massiven Kupferbacken festgeklemmt und mit Hilfe einer großen Schraube (Durchmesser des Schraubenkernes etwa 7 mm) eine

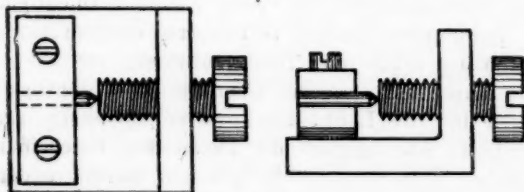


Fig. 2

Messingplatte angedrückt worden. Als Messingplatte fand das flachgeschliffene Ende der Schraubenspindel selbst Verwendung, um die ganze Apparatur so fest als möglich und ohne jede Bewegungsfreiheit für die Spitze zu konstruieren. Die Messingplatte wurde mit aller Gewalt gegen die festsitzende Spitze gedrückt, hierauf der Hochfrequenzstrom durchgeschickt und dabei im Dunkeln beobachtet. Deutlich sah man eine Leuchterscheinung während des Tönens. Suchte man eine instabile

Einstellung zu treffen, so setzte mit der Leuchterscheinung das Tönen aus. Einmal wurde die Einstellung ungeändert gelassen, um sie in gleicher Anordnung wie beim Experiment nachher im Mikroskop zu beobachten. Dabei sah man, daß ein Teil der Spitze satt auf der Metallplatte aufsaß, der übrige Teil aber einen kleinen Luftspalt abgrenzte, in dem sich die Gasentladung ausbildete (Fig. 3). Die Spitze saß so fest auf, daß die Metallplatte an der Berührungsstelle eingedrückt war.

Es blieb noch die Frage offen, wo der Ursprung der akustischen Wirkung liegt. Denn nach Lichteneker könnte die Berührungsstelle der Kristalloberfläche und die Spitze auf

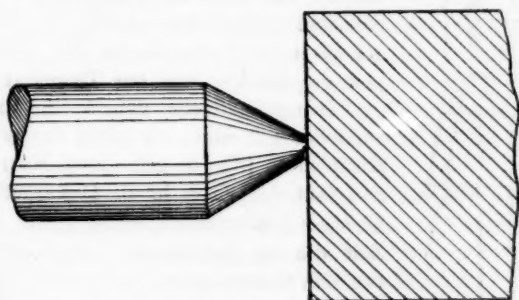


Fig. 3

Art eines Trevelyanschen Wacklers bewegt werden, nach meiner bisherigen Ansicht wäre der Sitz der akustischen Auslösung in der Gasstrecke gelegen. Die Entscheidung lieferte bereits der Versuch mit der Anordnung, die in Fig. 1 dargestellt wurde. In diesem Falle wurde direkt an der Spitze eine Gasentladung durch die innige Metallbindung vermieden, so daß für eine Tonerzeugung einzig und allein das Temperaturgefälle in Betracht kommen könnte. Das Tönen blieb aber aus.

Vor allem hält Lichteneker die von mir durchgeführten Ölversuche günstig für seine Erklärungsweise und deutet sie folgendermaßen:

„Benetzt das Öl die eigentliche Kontaktstelle, also den Sitz des Temperaturabsturzes nicht, so besteht die Erscheinung weiter. Ja sie könnte durch das herangebrachte Öl noch ge-

fördert werden, als dasselbe die nicht unmittelbar an der Spitze oder Schneide gelegenen Teile des Stahlkontaktes zuverlässig auf die Temperatur der Umgebung abkühlt, also das Bestehenbleiben des Steilgefälles gewährleistet. Tritt dagegen die Be-

netzung der eigentlichen Kontaktstelle und damit Kühlung der Drosselstelle ein, so hört auch das Tönen auf.“

Durch diesen Versuch wollte ich die Abhängigkeit von der an der Kontaktstelle befindlichen Gasschichte zeigen. Lichtenecker ist es aber um das Temperaturgefälle zu tun und deshalb will ich einen Versuch aus meiner nächsten Arbeit vorwegnehmen. Derselbe gehört in die Versuchsreihe der „Abhängigkeit des Effektes von der Temperatur“.

Bringt man eine ganz kleine Einstellvorrichtung in einen als Schliff ausgeführten Rezipienten (Fig. 4) mit einem Rohransatz und läßt denselben in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft tauchen, so wird nach einiger Zeit die im Rezipienten befindliche Luft von den Gefäßwänden her gekühlt, so daß die Kühlung schließlich bis zur Drosselstelle fortschreitet. Das Tönen bleibt aufrecht erhalten, die Intensität steigt überaus stark. Dazu sei nebenbei erwähnt, daß nicht nur die akustische Wirkung an Intensität zunimmt, sondern mit Hilfe eines Bellschen Telephons auch die beträchtliche Steigerung der Energie der elektromagne-

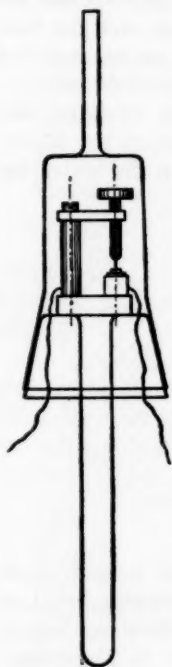


Fig. 4

tischen Schwingungen durch den an Intensität zunehmenden Ton im Telephon festgestellt werden konnte.

Für die Festlegung des Ursprunges der akustischen Wirkung sind noch einige Versuche vorgesehen. Ein Kriterium scheint mir folgende Untersuchung zu leisten.

In einem zweckmäßigen Rezipienten wird eine Einstellvorrichtung mit der Kombination Fe-Si und Eisen von der Hochfrequenzmaschine aus gespeist, und zwar mit möglichst kleiner Frequenz. Auf den hochpolierten Träger der Spitze

fällt ein Lichtstrahl auf, der nach der Reflexion seinen Weg entsprechend lang und durch passende optische Anordnung zurücklegt, so daß auf einer Skala die Schwingungen nach Art des Oszillographen beobachtet werden können. Genügt das Temperaturgefälle allein, dann müssen die Schwingungen auch unverändert fortbestehen, wenn ein hohes Vakuum hergestellt wird.

Die Kombination Fe-Si und Eisen wird deshalb für diesen Versuch genommen werden, weil Benedicks fand, daß das auf diese Weise erzeugte Temperaturgefälle in Form einer Temperaturdrossel sehr hoch ist.

Auch mit selbsttönenden Kristallen werden ähnliche Versuche durchgeführt werden.

Zum Schlusse erwähnt Lichtenecker in seiner Arbeit, „daß die berichtete Fähigkeit, als Mikrophon zu wirken, eine allen derartigen Kontakten unter geeigneten Umständen der Leitfähigkeit und mechanischer Bindung gemeinsame Eigenschaft ist, so daß hierin eine Besonderheit zunächst nicht erblickt werden kann“.

Dazu sei bemerkt, daß ich die Mikrophonwirkung nur nebenbei erwähnte, und in meiner Arbeit sogar ausdrücklich betonte, daß man genötigt sei, sehr laut zu sprechen, um eine günstige Wirkung zu bekommen. Ich erwähnte die Mikrophonwirkung nur, um damit ein analoges Experiment zum lauschenden Lichtbogen zu bringen, und die Möglichkeit der Deutung der Erscheinung durch eine Gasentladung zu bestärken. Dazu war aber auch notwendig, daß ein Analogon zum sprechenden Lichtbogen gefunden wurde, und dies geschah in Verwendung des Kristalles als Telephon.

Es war von vornherein gar nicht mit Bestimmtheit zu sagen, daß infolge der Mikrophonwirkung auch unbedingte Telephonwirkung auftreten muß.

Lichtenecker erinnert auch an das Tönen, welches entsteht, wenn man ein Kölbchen aus Quarz vor der Knallgasflamme bläst. Infolge der außerordentlich geringen Wärmeleitfähigkeit des Quarzes ist die Übergangsstelle von höchsten Temperaturen zur gewöhnlichen Zimmertemperatur sehr schmal, so daß in derselben ein ungewöhnlich hohes Temperaturgefälle entsteht, durch welches „mechanische Schwingungen — und zwar im festen Körper, nicht in Luft — ausgelöst werden“.

Mit den Spannungsgrößen, die ich für den selbsttönenden Kristall verwende, ist es aber ohne besonderen Schwingungskreis noch nicht gelungen, ein stabiles Tönen zu erzeugen. Ich will es nicht unterlassen, auch diesbezügliche Versuche zu wiederholen, und zwar mit Akkumulatoren, deren Leitungen durch Wechselstromfelder unbeeinflußt bleiben. Bei den bereits ausgeführten Versuchen mit Gleichspannung ohne Schwingungskreis wurden 120 Volt verwendet. Normalerweise liegen an der Kontaktstelle Metallelektrode-Kristall ungefähr 11 Volt.

Bevor ich die geplanten Versuche ausgeführt habe, will ich zur Lichteneckerschen Deutung nicht weiter Stellung nehmen und nur so viel feststellen, daß ich bis jetzt auf die Annahme einer für das Zustandekommen des Effektes notwendigen Gasschichte nicht verzichte.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 16. August 1927)

3. *Über ein Bellatidynamometer sehr hoher Empfindlichkeit;* *von Alfred Pfeiffer*

1. Einleitung

Das von Bellati¹⁾ angegebene Prinzip zur Messung von Strömen ist sehr einfach: Ein länglicher, daher merklich nur in einer Richtung magnetisierbarer Körper aus weichem Eisen, etwa ein Drahtstück, befinde sich in dem magnetischen Felde einer Stromspule, mit seiner Längsachse unter 45° gegen die Feldrichtung verdreht. Wird die Spule von einem Strom durchflossen, so wirkt die der Längsachse des Eisenkörpers parallele Feldkomponente magnetisierend, die dazu senkrechte Komponente lediglich ablenkend auf das (drehbar aufgehängte) Eisen, und da bei einer Kommutation der Stromrichtung sowohl die Magnetisierung, als auch die ablenkende Kraft ihr Vorzeichen wechseln, ergibt sich, daß der Ausschlag des Bellati-instruments unabhängig von der Stromrichtung ist: Sein natürliches Anwendungsgebiet ist die Messung von Wechselströmen.

Vom gewöhnlichen Nadelgalvanometer unterscheidet sich also das Bellatidynamometer durch die Verwendung weichen Eisens statt des magnetisch harten, und durch die Schrägstellung der „Nadel“.

Gilthay²⁾ hat im Jahre 1885 ein Instrument nach diesem Prinzip gebaut, daß trotz seiner technischen Mängel überraschende Ergebnisse lieferte: Die Empfindlichkeit erwies sich vergleichbar mit der des Telephons. Eine genauere Eichung hat Gilthay nicht vorgenommen. Der Eisenkörper bestand hier aus einem Bündel dünner Drähte. Gilthay gab auch

1) M. Bellati, Atti del R. Ist. Ven. 1. S. 563. 1883.

2) Gilthay, Wied. Ann. 25. S. 325. 1885.

schon die für kleine Ausschläge einfache Theorie des Instruments: Wenn

i den Spulenstrom,

$H = c \cdot i$ das magnetische Feld im Innern der Stromspule (bei Wechselstrom das der effektiven Stromstärke entsprechende Feld),

κ die Suszeptibilität,

v das Eisenvolumen und

$D \cdot \alpha$ die Direktionskraft bedeutet, die auf den Eisenkörper bei einer Drehung aus der Ruhelage um den Winkel α einwirkt, so wird das Moment des Weicheisenmagneten durch $M = v \cdot \kappa \cdot H \cdot \cos 45^\circ$ gegeben, und also folgt für die Größe des Ausschlags, wenn man den Ausdruck $\cos(45^\circ + \alpha) \sin(45^\circ + \alpha)$ durch den einfacheren $\cos 45^\circ \cdot \sin 45^\circ = \frac{1}{2}$ ersetzt:

$$(1) \quad \alpha = \frac{H \cdot M}{2 \cdot D} = \frac{v \cdot \kappa \cdot H^2}{2 \cdot D} = \frac{v \cdot \kappa}{2 \cdot D} c^2 \cdot i^2.$$

Hier kann c , die „Spulenkonstante“, auch durch den Ausdruck¹⁾ $c = c' \cdot \sqrt{W}$ in ihrer Abhängigkeit vom Spulenwiderstand W dargestellt werden. Führt man noch Trägheitsmoment K und („halbe“) Schwingungsdauer T des Eisenkörpers ein, so wird

$$(2) \quad \alpha = \frac{T^2 \cdot \kappa \cdot v}{2 \cdot \pi^2 \cdot K} \cdot c^2 \cdot i^2.$$

Die Ausschläge wachsen also im Gültigkeitsbereich dieser Formel, d. h. solange sie noch klein sind, mit dem Quadrat der Stromstärke. Die Auflösung von (2) nach i ergibt:

$$(3) \quad i = \frac{\pi}{T \cdot c} \sqrt{\frac{2 \cdot K}{v \cdot \kappa} \cdot \alpha}.$$

Setzt man hier $\alpha = 1 : 2000$, so erhält man für i die „Empfindlichkeit“ als denjenigen Strom, der bei Spiegelablesung auf der 1 m entfernten Skala den Ausschlag von 1 mm hervorruft.²⁾

Die Empfindlichkeit hängt demnach im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Nadelgalvanometer, linear von der Schwingungsdauer ab, ein Umstand, der hier mehr als dort für die Verwendung kurzer Schwingungsdauern spricht. Es ist zu bemerken, daß der Ausschlag für einen gegebenen Strom

1) Vgl. z. B. Jaeger, Elektrische Meßtechnik, Leipzig 1922, S. 198.

2) Hier ist der Unterschied zwischen Winkel und Tangente vernachlässigt.

wieder quadratisch mit der Schwingungsdauer wächst, wie Formel (2) zeigt.

Das Galthaysche Instrument wurde von G. Stern¹⁾ in Verbindung mit einem Mikrophon zu Schallstärkemessungen verwandt; Donle²⁾ benutzte es nach einer von ihm erdachten Methode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten. In einem nahe an der Straße gelegenen Beobachtungsraum traten hier zum ersten Male erhebliche Störungen magnetischer Art auf, die Donle durch die Kombination von vier ineinandergestellten Zylinderpanzern aus weichem Eisen zu bekämpfen versuchte. Der Erfolg erreichte allerdings nicht ganz die Erwartung. Das Galthaysche Instrument wies noch eine ganze Anzahl technischer Mängel von geringerer prinzipieller Bedeutung auf, die nicht nur Donle, sondern auch Behn-Eschenbach³⁾, der sich eingehend mit dem Instrument beschäftigte, Anlaß zur Kritik gaben. Behn-Eschenbach erweiterte auch die von Galthay herrührende Formel (1) bzw. (2) in ihrer Gültigkeit für größere Ausschläge durch Zufügung von Korrektionsgliedern, die in höherer Potenz von der Stromstärke abhängen. Indessen wird von dieser erweiterten Formel in der vorliegenden Arbeit kein Gebrauch gemacht, es erscheint einfacher, die Empfindlichkeit aus kleinen Ausschlägen nach Formel (2) zu berechnen, und für größere Ausschläge die Eichung durch graphische Interpolation zu ergänzen.

Gegenüber der Galthayschen Form hat später M. Wien⁴⁾ das Bellatidynamometer wesentlich verbessert, indem er die inzwischen im Bau von hochempfindlichen Galvanometern gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse verwertete. Zur Aufhängung des beweglichen Systems verwandte er statt des Galthayschen Kokons den nachwirkungsfreien Quarzfaden; der Durchmesser des zur Ablesung dienenden Spiegels wurde auf 3 mm ermäßigt, das Drahtbündel durch ein kreisförmiges Eisenblättchen von ebenfalls 3 mm Durchmesser und nur 0,1 mm Dicke ersetzt. Die Drehachse des beweglichen Systems fiel dabei mit einem Durchmesser des Eisenblättchens zusammen.

1) G. Stern, Wied. Ann. 42. S. 622. 1891.

2) W. Donle, Wied. Ann. 40. S. 307. 1890.

3) Behn-Eschenbach, Inaug.-Diss. Zürich, Beibl. 14. S. 61. 1890.

4) M. Wien, Ann. d. Phys. 4. S. 445. 1901.

Das Wiensche Instrument erreichte bei einer (halben) Schwingungsdauer von 5 Sek. und einem Spulenwiderstand von 800Ω die Empfindlichkeit von $1,16 \cdot 10^{-6}$ Amp. — diese Stromstärke lieferte also einen Ausschlag von 1 Skalenteil bei einer Skalenentfernung von 1000 Skalenteilen.

Das Instrument bewährte sich bei Wechselstromfrequenzen über 3000 Perioden in der Sekunde als Nullinstrument in einer Brückenschaltung. Von weiteren Anwendungen des Wienschen Instruments ist mir nichts bekannt.

Wien bemerkt ausdrücklich, daß sein Instrument von magnetischen Störungen in keiner Weise zu leiden hatte. Es war möglich, das Erdfeld im Verein mit den Feldern äußerer Stabmagnete als Richtkraft zu benutzen.

Demgegenüber ergaben schon die ersten Versuche im hiesigen Institut die Existenz magnetischer Störungen in der Größenordnung von mehreren Zentimetern bei einer Skalenentfernung von 1 m bereits bei relativ unempfindlichen Modellen des Bellatidynamometers, so daß das Arbeiten mit dem Instrument ohne weitere Maßnahmen geradezu unmöglich gemacht war. Jedenfalls erwuchs hieraus zunächst die Aufgabe der Beseitigung dieser Störungen, — erst nach ihrer Lösung konnte als weiteres Ziel eine Erhöhung der Empfindlichkeit ins Auge gefaßt werden.

2. Permanenter Magnetismus und äußere Felder; Gleichstromausschläge

Als Grundlage der dahingehenden Untersuchungen möge zuerst etwas näher auf die Theorie der magnetischen Vorgänge im Eisen des Bellatidynamometers eingegangen werden.

Die Empfindlichkeit des Dynamometers in seinen besseren Ausführungen hat zur Folge, daß sein Eisen ausschließlich innerhalb der Zone der bekanntlich für genügend kleine Feldstärken sehr angenähert konstanten Anfangspermeabilität beansprucht wird, die zudem einen Spezialfall der von R. Gans¹⁾ eingeführten, von der Vorgeschichte des Eisens unabhängigen, sogenannten „reversibeln“ Permeabilität darstellt.

1) R. Gans, *Ann. d. Phys.* 27. S. 1. 1908; 29. S. 301. 1909; 33. S. 1065. 1910; 61. S. 379. 1920; 64. S. 621. 1921.

Auf diesen Umstand sowie auf dem Verschwinden der Hystereseerscheinungen¹⁾ im Gebiet der reversibeln bzw. der konstanten Anfangspermeabilität beruht die besondere Überlegenheit des Bellatiinstrumentes über die sonst gebräuchlichen Weicheisenstrommesser.

Nach der Definition von R. Gans heißt bekanntlich „reversible Permeabilität“ der Quotient

$$\mu = \frac{\Delta \mathfrak{B}}{\Delta \mathfrak{H}}$$

der (kleinen) Änderungen von Induktion und Feldstärke, die erhalten werden, wenn man (möglichst mehrmals hintereinander) die Feldstärke zwischen den Werten \mathfrak{H} und $\mathfrak{H}' = \mathfrak{H} + \Delta \mathfrak{H}$ wechseln läßt: dabei soll $\Delta \mathfrak{H}$ vom umgekehrten Vorzeichen sein wie \mathfrak{H} ; \mathfrak{H}' also eine absolut kleinere Feldstärke bedeuten wie \mathfrak{H} . μ kann hiernach als ein sogenannter „einseitiger“ Differentialquotient aufgefaßt werden.

Es gilt der Erfahrungssatz, daß für genügend kleine Feldänderungen die reversible Permeabilität unabhängig ist:

1. von der Größe der Änderungen,
2. von der Vorgeschichte des Eisens,
3. von der Feldstärke.

Sie ist vielmehr eine reine Funktion des Magnetisierungszustandes, die zudem in der Nähe der Magnetisierung Null für den vorliegenden Zweck als konstant angesehen werden darf. Hierbei ist die Magnetisierung \mathfrak{M} wie gewöhnlich durch die Gleichung $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{M}$ definiert. Für $\mathfrak{M} = 0$ geht die reversible Permeabilität in die auf die gewöhnliche Weise definierte Anfangspermeabilität über. Ferner kann man durch die Gleichung

$$\kappa = \frac{\mu - 1}{4\pi}$$

eine „reversible Suszeptibilität“ von ähnlichen allgemeinen Eigenschaften wie μ einführen. Man erhält dann insbesondere für die Stärke der Magnetisierung in der vorher beschriebenen Nachbarschaft des Eisenzustandes (\mathfrak{H} ; $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{M}$) den Wert $\mathfrak{M} + \Delta \mathfrak{M} = \mathfrak{M} + \kappa \Delta \mathfrak{H}$ wo $\Delta \mathfrak{M}$ die $\Delta \mathfrak{H}$ entsprechende Änderung der Magnetisierung ist. Hier wie im folgenden sollen

1) Vgl. z. B. E. Spuhrmann, Hysteresefreie magnetische Vorgänge, Ztschr. f. Phys. 39. S. 332. 1926.

die Buchstaben μ und κ ausschließlich die Bedeutung der „reversibeln“ bzw. „Anfangs“größen haben.

Für das Bellatidynamometer folgt nun zunächst, daß die Wechselstromausschläge des Instruments vom Vorhandensein eines nicht zu starken permanenten Magnetismus im Eisen des Instruments, sowie auch von schwachen Fremdfeldern (Erdfeld) nach Maßgabe von Formel (1) nur insoweit beeinflusst werden, als durch die äußeren Felder eine Änderung der Richtkraft bewirkt wird.

Es soll der allgemeine Fall betrachtet werden, daß im Eisen bei stromloser Spule der Magnetisierungszustand M , herrsche, der zum Teil „permanent“, d. h. durch die Vorgeschichte des Eisens bedingt, zum Teil durch ein herrschendes äußeres Kraftfeld induziert sei. H_f sei die zur Längsachse des Eisenkörpers senkrechte Horizontalkomponente dieses Fremdfeldes. Das Instrument werde in jedem Fall so orientiert, daß die Längsachse des Eisenkörpers bei Stromlosigkeit der Spulen die gegen die Spulenachse um 45° verdrehte Ruhelage einnimmt. Die Ausschläge mögen stets innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der Formeln (1) bis (3) bleiben.

Bezeichnet man nun die vom Wechselstrom abhängigen Größen mit dem Index w , insbesondere die ablenkende Komponente des Wechselfeldes mit H_w , so geht nach R. Gans¹⁾ der in Formel (1) für die Ausschlaggröße maßgebende Faktor über in:

$$M \cdot H = (M_w + M_f) \cdot (H_w + H_f) = M_w H_w + M_w H_f + M_f H_w + M_f H_f.$$

Hier liefert der letzte Summand außer der Nullpunktverschiebung nur einen Beitrag zur Richtkraft, die beiden mittleren verschwinden im Zeitintegral über eine Wechselstromperiode, und nur der erste bestimmt den Ausschlag unabhängig vom Vorhandensein der Fremdgrößen.

Ein anderes Ergebnis liefert die Rechnung für Gleichstrom, der mit dem Index g gekennzeichnet werden möge. Die vorhin vorgenommene Zerlegung lautet jetzt:

$$M \cdot H = (M_g + M_f) \cdot (H_g + H_f) = M_g H_g + M_g H_f + M_f H_g + M_f H_f.$$

Hier bedeutet der letzte Summand wieder nur eine Nullpunktverschiebung, sowie eine Richtkraftänderung. Der erste Summand

1) R. Gans, a. a. O.

hat die Größe $v \cdot \alpha \cdot H_g^2$ ¹⁾ und würde denselben Ausschlag liefern, wie ein Wechselstrom gleicher Effektivstärke, wenn nicht jetzt die beiden mittleren Glieder im allgemeinen von Null verschieden wären. Da sie indessen beide bei Kommutation der Stromrichtung ihr Vorzeichen wechseln, so ergibt sich folgende Regel: Der Gleichstromausschlag des Bellatidynamometers ist im allgemeinen vom Wechselstromausschlag verschieden, und von der Stromrichtung abhängig. Die beiden sich entsprechenden Gleichstromausschläge können sogar, wie auch von Gilthay²⁾ beobachtet, durch das Vorzeichen verschieden sein. Indessen stimmt bei nicht zu weit auseinanderfallenden Ausschlägen das arithmetische Mittel der Gleichstromausschläge mit dem Ausschlag für den Wechselstrom gleicher effektiver Stärke annähernd überein. Ferner gibt die halbe Differenz der Gleichstromausschläge ein Maß für die mittleren Glieder der vorher betrachteten Summe, und damit für die Stärke der Fremdgrößen im Instrument.

Es möge noch das Verhalten des Dynamometers bei verschwindendem Fremdfeld ($H_f = 0$) und rein „permanentem“ Magnetismus im stromlosen Instrument genauer diskutiert werden. Der vorher betrachtete Ausdruck reduziert sich dann auf: $M \cdot H = M_f \cdot H_g + M_g \cdot H_g$. Für die schwächsten Ströme ($|M_f| > |M_g|$) sind die den beiden Stromrichtungen entsprechenden Ausdrücke durch das Vorzeichen verschieden. Bei Anwachsen des Stromes wachsen zunächst beide Ausschläge weiter an. Während sich aber der in der Richtung dem Wechselstromausschlag entsprechende Ausschlag weiter vergrößert, nähert sich der entgegengesetzt gerichtete einem Maximum, er fängt dann bei wachsendem Strom an abzunehmen, und geht für eine wohl definierte Stromstärke durch Null. In diesem Punkte bewirkt das Ein- und Ausschalten des Gleichstroms keine sichtbare Veränderung am Instrument. Diese singuläre Stromstärke, für die genau $M_g = M_f$, ist gewöhnlich einigermaßen gut definiert, und reproduzierbar zu erhalten. Eine Remanenz

1) Da ablenkende und magnetisierende Komponente des Gleichstromfeldes hier einander gleich sind.

2) Gilthay a. a. O. Gilthay versuchte hierauf die Konstruktion eines neuen Galvanometers zu gründen, ohne jedoch an eine Beziehung zu den Wechselstromausschlägen zu denken.

von nicht zu großem Betrage kann demnach im allgemeinen auch durch wiederholte vorübergehende Reduzierung auf den Nullpunkt der Magnetisierung nicht wesentlich verringert werden. Ihre Beseitigung gelingt regelmäßig erst auf die übliche Weise mit Hilfe kontinuierlich abnehmenden Wechselstroms.

Die hierher gehörigen Versuche wurden an fast allen im Laufe der Arbeit aufgestellten Modellen des Bellatidynamometers ausgeführt, zunächst an einem Instrument des Gilthay'schen Typs, das in einfachster Weise durch Abänderung eines alten astatischen Nadelgalvanometers hergestellt wurde.

Wechsel- und Gleichstrom wurde stets dem Instrument durch die nämliche Schaltung zugeführt. Der durch einen Widerstand von einigen Ohm fließende Strom von etwa 100 bis 150 M.-A. wurde durch das praktisch frequenzunabhängige Hitzdrahtamperemeter von Hartmann & Braun gemessen und die Spannung an den Enden des Widerstands über einen Stöpselrheostaten von 10000 Ω bzw. 100000 Ω Gesamtwiderstand dem Instrument zugeführt. Normalerweise wurde der Wechselstrom von etwa 250 per/Sek. einem kleinen Gleichstrom-Wechselstromumformer von 20 Volt Gleichspannung entnommen, den mir Hr. Prof. Wehnelt freundlichst aus seiner Privatsammlung zur Verfügung gestellt hatte. Die Schaltung wurde außerdem mit Wechselstrom von 50 per/Sek. geprüft. Die genaue Übereinstimmung der Ausschläge des Dynamometers bei 50 per/Sek. und 250 per/Sek. wurde als Garantie gegen etwaige Fehler infolge der Induktivitäten bzw. Kapazitäten der bifilar gewickelten Widerstände angesehen.

Um eine Anschauung von dem Grade der praktischen Übereinstimmung zwischen mittlerem Gleichstromausschlag und Wechselstromausschlag zu geben, sei nachfolgend eine Messung mitgeteilt. Sie fand statt an dem später noch zu beschreibenden wirbelstromfreien Bellatiinstrument mit dem Weichseisengehänge „D“. Die Schwingungsdauer betrug bei dem Versuch 11 Sek., der Skalenabstand 2,10 m. Es war nur sehr geringer oder gar kein permanenter Magnetismus vorhanden; der Magnetismus des Eisens im stromlosen Instrument war wesentlich von dem (durch einen Panzer geschwächten) Erdfeld induziert. Der Nullpunkt der Ausschläge lag auf Punkt 514,9 der in Millimeter geteilten Skala (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Null = 514,9

1×10^6 Amp.	$\sim A$ beob.	$\sim A$ ber.	A	A_m
13,7	91,9	(91,9)	a 66,1 b 129,0	97,5
17,7	155,9	153	a 118,8 b 201,4	160,1
20,0	201,7	195	a 159,7 b 254,8	207,2
25,0	328,0	305	a 267,9 b 385,0	326,4
30,0	477,5	439	a 413,0 b —	—

Die erste Spalte enthält fünf Stromwerte in Mikroampere, die zweite Spalte den Ausschlag des Instruments (Absolutwert), wenn ein Wechselstrom der in Spalte 1 bezeichneten Stärke durch das Instrument geschickt wurde. Die dritte Spalte gibt für die vier letzten Stromwerte, die unter Zugrundelegung eines quadratischen Gesetzes aus dem ersten Ausschlag berechneten Ausschläge. Dagegen zeigt die vierte Spalte die Ausschläge für Gleichstrom der beiden mit a und b bezeichneten Stromrichtungen, und die fünfte Spalte die Mittelwerte der sich entsprechenden Gleichstromausschläge. Der Ausschlag für 30 Mikroampere Gleichstrom der Richtung b führte über das Ende der Skala hinaus. Die hier gefundenen Abweichungen zwischen Wechselstrom- und mittlerem Gleichstromausschlag in der Größe von einigen Prozenten des Ausschlags waren noch normal. Größere Abweichungen wurden nur dann gefunden, wenn die Gleichstromausschläge gleicher Stromstärke und verschiedener Stromrichtung sehr weit auseinanderfielen.

3. Magnetische Störungen

Messungen, wie die hier mitgeteilten, konnten selbstverständlich erst ausgeführt werden, nachdem die zu Eingang erwähnten, äußerst heftigen magnetischen Störungen der Ruhelage des Instruments beseitigt waren. Diese Störungen nehmen naturgemäß mit der Empfindlichkeit stark zu.

Wahrscheinlich hat schon Gilthay an die Vermeidung störender Einflüsse gedacht, als er sein Eisendrahtbündel, „um

es der Einwirkung des Erdmagnetismus zu entziehen“, mit der Längsachse senkrecht zum magnetischen Meridian orientierte. Auch in der vorliegenden Arbeit ist diese Orientierung der Nullage versuchsweise angewandt worden; es hat sich aber gezeigt, daß sich die Störungsausschläge gegenüber der meridionalen Lage des Eisenkörpers nicht merklich verringerten, wie auch theoretisch zu erwarten war.

Macht man die magnetische Nord-Südrichtung zur x -Achse eines horizontalen ebenen Koordinatensystems, so wird der zeitliche Mittelwert der Horizontalintensität des Erdmagnetismus durch einen in der Richtung mit der x -Achse zusammenfallenden Vektor vom absoluten Betrage \bar{H} gegeben. Die Störung erfolge durch ein kleines Zusatzfeld, das nach Größe und Richtung durch den Vektor $d\vec{H}$ dargestellt werden möge, und dessen Komponenten in den Koordinatenrichtungen die Größen dH_x und dH_y haben mögen. Nimmt man nun den für die Gilthaysche Anordnung günstigen Fall an, daß keinerlei permanenter Magnetismus im Dynamometereisen vorhanden ist, so ist das Eisen in dieser Lage bei Abwesenheit des Zusatzfeldes allerdings unmagnetisch. Die Störung ruft aber in ihm das magnetische Moment $M_1 = v \cdot \kappa \cdot dH_y$ hervor – wo für κ bei den kleinen praktisch in Frage kommenden Störfeldern die Ganssche reversible Suszeptibilität und für v das Eisenvolumen zu setzen ist. Es resultiert daher ein störendes Drehmoment vom Betrage $D_1 = \kappa \cdot v \cdot dH_y (\bar{H} + dH_x)$.

Im Gegensatz hierzu ist in der meridionalen Lage bereits ohne daß ein Störfeld wirkt, ein magnetisches Moment von der Größe $\bar{\kappa} \cdot v \cdot \bar{H}$ vorhanden. Hier bedeutet $\bar{\kappa}$ die normale Suszeptibilität. Dies Moment wird beim Auftreten des Zusatzfeldes zu $M_2 = \bar{\kappa} \cdot v \cdot \bar{H} + \kappa \cdot v \cdot dH_x$ und das Drehmoment erhält den Wert:

$$D_2 = dH_y (\bar{\kappa} \cdot v \cdot \bar{H} + \kappa \cdot v \cdot dH_x).$$

Vernachlässigt man nun den nicht sehr erheblichen Unterschied zwischen $\bar{\kappa}$ und κ und verzichtet auf das kleine Glied $dH_x \cdot dH_y$, so erhält man in beiden betrachteten Fällen für das störende Drehmoment den nämlichen Wert:

$$D = \kappa \cdot v \cdot \bar{H} \cdot dH_y.$$

Ein wesentlicher Vorteil der Querlage ist also nicht vorhanden.

Indessen führen diese Überlegungen zu einem anderen einfachen Mittel der Störungsbekämpfung. Hebt man nämlich das Erdfeld an der Stelle des Eisenkörpers durch ein entgegengesetzt gerichtetes vom Betrage des zeitlichen Mittelwertes \bar{H} auf, was etwa durch einen Stabmagneten geschehen kann, so darf man jetzt ohne Beschränkung der Allgemeinheit die x -Achse des Koordinatensystems mit der Längsachse des Eisenkörpers zusammenfallen lassen, gleichgültig, in welcher Lage sich das Eisen zum magnetischen Meridian befindet; und die Störungsgrößen berechnen sich analog zum vorhergehenden zu $M_3 = \kappa \cdot v \cdot d H_x$ und

$$D_3 = \kappa \cdot v \cdot d H_x \cdot d H_y.$$

Der hier durch das Zusatzfeld $d\mathfrak{H}$ hervorgerufene Störungsausschlag ist also von der Störung in den beiden vorher betrachteten Fällen größenordnungsmäßig verschieden, wie das Zusatzfeld (Erdfeldschwankung) vom Erdfeld.

Übrigens ist bei meridionaler Lage ein ähnliches Ergebnis auch ohne dauernde Aufhebung des Erdfeldes zu erreichen, wenn man die Hysteresiserscheinung benutzt. Man führt das Eisenstück, dessen Anfangszustand im Erdfelde durch den Punkt P mit den Koordinaten \mathfrak{H} , \mathfrak{B} (vgl. Fig. 1) gegeben sei, auf dem durch Pfeile bezeichneten Wege zum Punkte P' , der gänzlicher Entmagnetisierung im anfänglichen Felde entspricht. Dieser Vorgang besteht wesentlich in einer vorübergehenden Änderung der Feldstärke bis zu einem relativ großen Betrage \mathfrak{H}' von umgekehrtem Vorzeichen wie \mathfrak{H} und kann z. B. durch einfaches Nähern und Wiederentfernen eines starken Stabmagneten verwirklicht werden. Die notwendige Minimalentfernung des Magneten vom Instrument muß durch mehrere Versuche ausprobiert werden.

Unter der Voraussetzung, daß das Eisen nach Beendigung der Prozedur gerade im Felde \bar{H} unmagnetisch sei, führt die schon vorher angestellte Überlegung zu denselben Störungsgrößen wie im letzten Fall:

$$M_4 = \kappa \cdot v \cdot d H_x \quad \text{und} \quad D_4 = \kappa \cdot v \cdot d H_x \cdot d H_y.$$

Die Wirksamkeit der beiden Methoden der „innern“ und „äußern“ Astasierung ist also dieselbe. Dies wurde auch praktisch bestätigt. Es gelang mit ihrer Hilfe, die ursprünglichen Erdfeld- bzw. Straßenbahnstörungen auf ein Zehntel

ihres Betrages und weniger herabzudrücken. Ein Beispiel für die äußere Astasierung wird am Schluß dieses Abschnitts mitgeteilt. Um die erreichte Astasierung festzustellen, wurde zweckmäßig ein besonderer Stabmagnet in die „erste Hauptlage“ zum Eisenkörper des Dynamometers gebracht, so daß also seine Längsachse senkrecht zur Längsachse des Weich Eisens lag, und dann kommutiert. Der Magnet darf weder vor noch nach dem Kommutieren einen Störungsausschlag bewirken, sobald die Astasierung verwirklicht ist.

Indessen ist ein auch bei den empfindlichsten Instrumenten ausreichender Störungsschutz erst mit Hilfe der schon mehr-

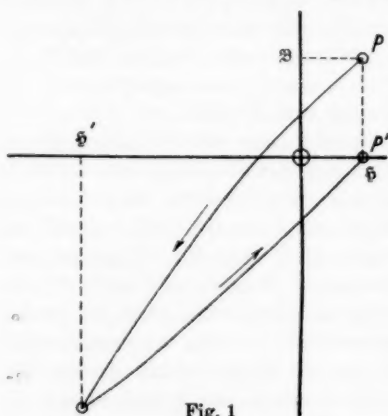


Fig. 1

facherwähnten Methode der Weicheisenpanzerung möglich. Man übersieht nach dem vorangegangenen ohne weiteres, daß ein Panzer, der das Erdfeld in seinem Innern auf den n -ten Teil schwächt, die von den Schwankungen des Feldes herrührenden Störungen auf den n^2 -ten Teil ihres Wertes herabsetzen muß, und zwar einerlei, ob die Störungen bereits durch Astasierung herabgesetzt sind oder nicht. Jeder der vorher abgeleiteten Ausdrücke für das störende Drehmoment besteht ja wesentlich aus dem Produkt zweier Feldstärken, von denen jede einzelne durch den Panzer auf den n -ten Teil reduziert wird. Falls die Störungen bereits durch Astasierung vermindert sind, multipliziert sich einfach der Reduktionsfaktor der Astasierung mit dem Reduktionsfaktor des Panzers.

Es ist aber selbstverständlich, daß die besprochene „quadratische“ Panzerwirkung nur bei Abwesenheit von permanentem Magnetismus eintritt. Beim Vorhandensein von permanentem Magnetismus im Eisen des Instruments sind nicht nur die Störungen bereits ohne Panzerung besonders groß, sondern sie

werden auch — genau wie Nadelgalvanometerstörungen — durch den Panzer nur im linearen Verhältnis der Feldschwächung herabgesetzt. — Einige Zahlen mögen die besondere Wirksamkeit des Panzers beim Bellatiinstrument belegen. Sie sind an dem schon bei Gelegenheit der Gleichstrommessung erwähnten Dynamometer gewonnen. Das Instrument hatte im ungeschwächten Erdfelde eine Schwingungsdauer von 7 Sek., das Dämpfungsverhältnis der Schwingungen war 9,1:1. Trotz der relativ geringen Empfindlichkeit betrugen hier die von magnetischen Störungen herrührenden Nullpunktsschwankungen mehrere Zentimeter auf der 2,10 m entfernten Skala. Ich gebe die von 5 zu 5 Sek. abgelesenen Nullpunktswerte innerhalb einer Minute in Skalenteilen (mm).

587	575	579	590	594	597
604	611	605	600	592	586.

Die Bewegung der Nullage bestand in einem Hin- und Herpendeln. Die Umkehrpunkte dieses Pendelns innerhalb einer der nächsten Minuten waren:

609	581	587	580	601	576
582	576	592	574	582.	

Der Mittelwert der in diesen zwei Minuten aufgenommenen Nullzahlen ist 590. Man sieht indessen, daß eine Strommessung unter diesen Umständen kaum durchzuführen wäre. Es wurden nun nacheinander zwei künstliche Störungen durch einen Stabmagneten erteilt, der das eine Mal mit dem Nordpol, das andere Mal mit dem Südpol voran dem Instrument in der Richtung der Stromspulenachse bis auf 1 m genähert wurde. Die Bewegung der Fernrohrmarke wurde bei beiden Lagen des Magneten ähnlich wie vorher im Nullpunkt aufgenommen, und durch Mittelung der durch den Magneten hervorgerufene Störungsausschlag zu ± 452 Skalenteilen bestimmt.

Nunmehr wurden die beiden Halbkugelpanzerschalen eines Du Bois-Rubensschen Panzergalvanometers auf das Instrument aufgebracht, und Nullpunkt sowie Magnetstörung neu bestimmt. Der Nullpunkt wanderte infolge des Nachlassens der magnetischen Direktionskraft des Erdfeldes nach Punkt 396,3 der Skala mit gleichzeitiger Vergrößerung der Schwingungsdauer von 7 Sek. auf 11 Sek. Von erd-magnetischen Störungen der Nullage war jetzt nichts mehr zu bemerken.

Die durch den Stabmagneten in der vorigen Lage hervor-
gebrachten Störungsausschläge führten zu den Punkten 394,3
bzw. 398,3 der Skala. Sie betrugen also genau $\pm 2,0$ Skalen-
teile. Dies stellt, unter Berücksichtigung der veränderten
Direktionskraft (Schwingungsdauer) eine Reduktion auf den
558. Teil der ursprünglichen Störung dar.

Zum Vergleich wurde anschließend ein analoger Störungs-
versuch mit einem der Rubensschen Magnetgehänge aus-
geführt. Das Magnetsystem wurde dabei, um überhaupt eine
Ablesung zu ermöglichen, an einem besonders starken Quarz-
faden aufgehängt, der ihm eine Schwingungsdauer von 0,7 Sek.
erteilte. Es wurde nun wieder mit dem Stabmagneten zuerst
ohne Panzer, dann mit Panzer eine gewisse Störung erteilt,
und das Verhältnis der Störungsbeträge — also der Reduk-
tionsfaktor des Panzers für das Du Bois-Rubenssche Galvano-
metersystem — zu nur 24,3 bestimmt.¹⁾ Die Wurzel aus 558, dem
Reduktionsfaktor desselben Panzers für das Belattisystem,
ist 23,6. Hiernach darf wohl die errechnete „quadratische“
Wirkung des Panzers auf das Bellatidynamometer als praktisch
erwiesen angesehen werden.

Der allgemeine Erfolg entsprach dem vorstehend berich-
teten. Im allgemeinen genügte ein Teil, stets aber reichten
zwei Teile der Du Bois-Rubensschen Panzerung²⁾ aus, um auch
die empfindlichsten in dieser Arbeit aufgestellten Modelle des
Bellatidynamometers, bei denen zum Teil im ungeschwächten
Erdfelde von einer Nullage überhaupt nicht mehr geredet
werden konnte, vollständig frei von Störungen magnetischer
Art zu machen.

Es möge hier noch zum Vergleich das Resultat einer
äußeren Astasierung folgen, die an dem nämlichen Instrument
wie der beschriebene Panzerversuch ausgeführt wurde. Die
Aufhebung des Erdfelds geschah hier durch zwei aufeinander-

1) H. Du Bois und H. Rubens bestimmten den Reduktionsfaktor bei
kleinsten Störungen zu 16,6. Wegen des Anwachsens der Permeabilität
des Panzer Eisens muß der Faktor bei einer größeren Störung, wie der
hier gegebenen, größer ausfallen. Vgl. die Arbeit von H. Du Bois und
H. Rubens, *Ann. d. Phys.* 2. S. 89/90. 1900.

2) Die Panzerung hat drei Teile: von innen nach außen folgen
sich Spulenpanzer, Kugelpanzer und Zylinderpanzer.

gelegte Stabmagnete, deren Nordpole in nördlicher Richtung etwa 45 cm vom Dynamometer entfernt waren. Um die richtige Lage der Astasierungsmagneten zu bestimmen, wurde in Richtung der Spulenachse des Dynamometers ein dritter Magnet dem Instrument bis etwa auf 1 m genähert, und dann kommutiert. Der von diesem hervorgerufene Störungsausschlag darf sich durch die Kommutation nicht ändern, sobald die Astasierung erreicht ist. Man ersieht das aus dem vorher berechneten Ausdruck für das störende Drehmoment bei äußerer Astasierung $D_4 = \kappa \cdot v \cdot d H_x \cdot d H_y$, dessen Wert sich bei einem Vorzeichenwechsel beider Komponenten des Störfeldes nicht ändert. Die Schwingungsdauer des beweglichen Systems wuchs durch die Astasierung ähnlich wie durch die Panzerung auf 11 Sek. Die fortwährenden Schwankungen der Nullage schrumpften auf 2—3 Skalenteile zusammen, so daß eine Ablesung auf etwa 1 Skalenteil möglich wurde.

Die äußere Astasierung hat eine gewisse Bedeutung für das Instrument hauptsächlich in Kombination mit schwächeren Panzern, die für sich allein nicht ausreichen, um alle Störungen zu beseitigen. So wurde an einem Schwesterinstrument des zu den mitgeteilten Versuchen benutzten, das die Verwendung der Du Bois-Rubensschen Panzer wegen seiner äußeren Maße nicht gestattete, ein einfacher, in der Werkstatt des hiesigen Instituts hergestellter Panzer mit Vorteil gebraucht. Er besteht aus einer Eisendrahtwicklung auf einem Messingzylinder. Der innere Durchmesser des Zylinders (lichte Weite) beträgt 15,5 cm, der äußere Durchmesser 19,5 cm, die Höhe 15,5 cm; die Dicke der Drahtlage ist also etwa 2 cm. Der Panzer besitzt in halber Höhe eine Öffnung mit nach außen trompetenartig erweitertem Ansatzstück aus Eisenblech, um die Spiegelablesung zu ermöglichen. In Verbindung mit einem äußeren Stabmagneten reichte er vollständig aus, um das Instrument bei einer (nach der Astasierung gemessenen) Schwingungsdauer von 7 Sek. bis auf einige Zehntel Millimeter störungsfrei zu machen.

Es möge noch die Beschreibung des ersten störungsfreien Instruments folgen, das aus den Versuchen hervorging. Da hier kein besonderer Wert auf der Empfindlichkeit lag, wurde das bewegliche System ziemlich schwer ausgeführt. Es besteht aus einem 8 cm langen, 0,7 mm dicken Aluminiumdraht als

Träger, an dessen unterem Ende sich der Halter für einen Spiegel von 8 mm Durchmesser, sowie eine kleine Dämpfungsscheibe aus Aluminium befinden. Das obere Drahtende ist flach geklopft und von jeder Seite mit drei rechteckigen Permalloy¹⁾-Blechstückchen besetzt, die (in einer Ebene) mit etwa 0,5 mm Abstand übereinander sitzen. Das Blech lag in Streifen von 2 mm Breite und 0,1 mm Dicke vor. Die Blättchen wurden auf eine Länge von 6 mm abgeschnitten. Als Gehäuse wurde das Gehäuse eines Du Bois-Rubensschen Galvanometers mit Kugelpanzer verwandt; auch die gepanzerten Spulen des Galvanometers wurden zweckmäßig übernommen. Das Instrument gab bei einer Schwingungsdauer von 5,6 Sek. und einem Spulenwiderstand von 200 Ω auf der 1 m entfernten Skala einen Ausschlag von 1 mm für einen Strom von $3,98 \cdot 10^{-6}$ Amp. Es diente Hrn. Hoefer im hiesigen Institut über ein Jahr lang zur Messung von Polarisationsspannungen, worüber noch an anderer Stelle berichtet werden wird, und hat sich während dieses Zeitraums gut bewährt. Von magnetischen Störungen war nichts mehr zu bemerken. Zur Vermeidung der mechanischen Störungen, die durch die Erschütterungen des Gebäudes verursacht sind, erwies es sich als notwendig, eine Aufhängung nach Julius, wie sie für empfindliche Instrumente allgemein üblich ist, zu gebrauchen. Ferner zeigte sich die Unentbehrlichkeit des im Du Bois-Rubensschen Galvanometer bereits vorgesehenen Schutzes gegen elektrostatische Störungen, die, wenn auch nicht in erheblichem Maße, zunächst auftraten, und erst verschwanden, als die Stanniolbelegung der im Instrument einander nahe gegenüberstehenden Spulenfronten unter sich leitend verbunden worden war.

4. Erhöhung der Empfindlichkeit

Den eigentlichen Anlaß zu der vorliegenden Arbeit hatte der Gedanke von Hrn. Prof. Nernst gegeben, die Empfindlichkeit des Bellatidynamometers durch Vergrößerung der Suszeptibilität, und zwar der Anfangsuszeptibilität des Dynamometereisens zu erhöhen. Es bietet sich hier als geeignetes Material vor allem das zu 78 Proz. aus Nickel bestehende Permalloy¹⁾

1) Arnold u. Elmen, Permalloy, an alloy of remarkable magnetic properties. Electrician 96. S. 669 u. 672. 1923.

dar, dessen Anfangssuszeptibilität durch geeignete thermische Behandlung auf Werte von 500—600 und höher gesteigert werden kann — gegenüber einem normalen Wert von 10—20 bei weichem Eisen.

Dem steht aber eine große Schwierigkeit in der gewöhnlich mit „Entmagnetisierung“ bezeichneten Erscheinung gegenüber. Bekanntlich wirkt in jedem Magneten der freie Magnetismus der Pole schwächend auf das Feld im Innern des Magneten zurück; dieser Einfluß läßt sich bei Eisenkörpern von der Form eines Rotationsellipsoids streng berechnen, und liefert für das Feld im Innern des Körpers den Wert $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - N\mathfrak{M}$, wo \mathfrak{H}' diejenige Feldstärke bedeutet, die bei Abwesenheit des Eisens an seinem Orte etwa als Wirkung einer stromdurchflossenen Spule herrschen würde. \mathfrak{M} ist die Magnetisierung des Eisens, und N der sogenannte Entmagnetisierungsfaktor, der allein von der geometrischen Form des Eisens abhängt, und als Funktion des Achsenverhältnisses des Rotationsellipsoids berechnet werden kann. Er wird um so kleiner, je langgestreckter das Ellipsoid ist.¹⁾

Handelt es sich um weiches Eisen von der Suszeptibilität κ , so wird

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} + N} \cdot \mathfrak{H}.^2)$$

Die Entmagnetisierung äußert sich so, als ob an die Stelle der wahren Suszeptibilität κ eine scheinbare

$$\kappa' = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} + N}$$

getreten wäre, die nun wesentlich durch die Form des Eisenkörpers mitbedingt ist. Man sieht, daß sie für ein gegebenes Achsenverhältnis des Ellipsoids stets unter dem Werte $1/N$ bleiben muß, dem sie sich mit unendlich wachsender wahrer Suszeptibilität unbegrenzt nähert.

Schon Wien hat errechnet, daß infolge des außerordentlich großen Entmagnetisierungsfaktors seines Eisenblättchens

1) Vgl. z. B. E. Gumlich, Leitfaden der magnetischen Messungen. Braunschweig 1918. S. 8.

2) Zunächst ist $\mathfrak{M} = \kappa \cdot \mathfrak{H} = \kappa (\mathfrak{H}' - N\mathfrak{M})$. Durch Auflösung dieser Gleichung nach \mathfrak{M} folgt der oben angegebene Wert.

durch Verbesserung des Eisenmaterials nur eine ganz unwesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit seines Instruments eintreten würde. Es arbeitete mit einer scheinbaren Suszeptibilität von 2,33 bereits sehr nahe an der geometrisch gegebenen oberen Grenze für κ' .

Es war klar, daß mit der Verbesserung des Materials eine Verminderung des Entmagnetisierungsfaktors Hand in Hand gehen mußte, um überhaupt eine nennenswerte Heraussetzung der Empfindlichkeit zu erzielen.

Als Mittel hierzu bot sich zunächst, nach dem Vorbild der Du Bois-Rubensschen und Paschenschen Galvanometer die Auflösung des Eisenkörpers in eine möglichst große Anzahl voneinander getrennter und möglichst dünner Teile. Über die möglichen Verwirklichungen dieses Gedankens fand eine ganze Reihe von Versuchen statt. Die zu untersuchenden Bellatissysteme wurden in einer zu diesem Zweck einlagig gewickelten geräumigen Spule aufgehängt, deren Feld an der Stelle des beweglichen Eisensystems mit genügender Genauigkeit aus dem Spulenstrom zu berechnen war.¹⁾ Die Ablenkung des Systems wurde mit Spiegel und Skala gemessen, und daraus nach Formel (1) die scheinbare Suszeptibilität errechnet. Die in die Formel eingehende Direktionskraft wurde durch Schwingungsversuche aus Schwingungsdauer und Trägheitsmoment des beweglichen Teiles bestimmt. Wenn dessen geometrische Form eine Berechnung des Trägheitsmoments nicht gestattete, erfolgte eine besondere Bestimmung nach der Methode des Zusatzträgheitsmoments.²⁾ Es möge hier nur das Resultat wiedergegeben werden. Es bestand in einem System „A“ von 40 Permalloydrähtchen, von denen jedes 3 mm lang und 0,1 mm dick war. Je 20 waren auf einer Seite eines am Ende plattgeklopften Aluminiumdrahtes mit Schellack aufgeklebt, so daß die Höhe des ganzen Systems 8 mm nicht überstieg. Das Ausziehen des dünnen Permalloydrahtes hatte die Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. besorgt. Am unteren Ende des Aluminiumdrahtes befand sich der Spiegel,

1) Vgl. Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik. 13. Aufl. S. 428. 1921.

2) Vgl. z. B. Kohlrauschs Lehrbuch der prakt. Phys. 13. Aufl. S. 108. 1921.

Spulen des Rubensschen Panzergalvanometers und im Schutze des Kugelpanzers eine Empfindlichkeit von $5,89 \cdot 10^{-6}$ Amp. bei einer Schwingungsdauer von 5 Sek. und einem Spulenwiderstand von $10,5 \Omega$. Dies bedeutet gegenüber der Wienschen Konstruktion, als der bisher empfindlichsten, eine Steigerung der Ausschläge für einen gegebenen Strom auf etwa das Dreifache, wenn man die Reduktion auf gleichem Spulenwiderstand vornimmt. Gemäß Formel (3) sinkt dabei der einem bestimmten Ausschlag entsprechende Strom auf den 3. Teil. Die Empfindlichkeit war von der Entfernung der beiden Halbspulen voneinander stark abhängig, wie bei der Ausdehnung des Systems zu erwarten war. Das Optimum trat von 3,5 mm Durchmesser. Das System lieferte zwischen den bei einer gewissen Entfernung der Spulen ein, die nicht die kleinste mögliche war. Offenbar entfernen sich infolge der großen Höhe des Systems bei der kleinsten ohne Anstoß möglichen Spulenentfernung bereits die obersten und untersten Systemdrähte aus der Zone der größten magnetischen Feldstärke.

Die Feldempfindlichkeit des Systems, d. h. die Größe desjenigen magnetischen Feldes, das das System aus der Ruhelage um einen Winkel von 1:2000 im Bogenmaß ablenkt, entsprechend einem Spiegelausschlag von 1 mm auf der 1 m entfernten Skala, wurde zu $2,36 \cdot 10^{-3}$ Gauss bestimmt. Dies bedeutet eine noch stark merkliche gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Systemdrähte. Wegen der überaus hohen Anfangspermeabilität des Materials mußte der obere Grenzwert $1/N$ für die scheinbare Suszeptibilität nahezu erreicht sein. Der Entmagnetisierungsfaktor des einzelnen Drahtes, dessen „Dimensionsverhältnis“ hier 30:1 zu setzen ist, bestimmt sich nach den Versuchen von Riborg Mann¹⁾ in naher Übereinstimmung mit dem für das Rotationsellipsoid errechneten Wert zu 0,0460. Der zu erwartende Wert für die scheinbare Suszeptibilität

$$\kappa' = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} + N}$$

ist also für $\kappa = 500$ rund 21. Setzt man diesen Wert in

1) Charles Riborg Mann, Über Entmagnetisierungsfaktoren kreiszylindrischer Stäbe. Inaug.-Diss. Berlin 1895.

Formel (2) ein, berechnet Volumen sowie Trägheitsmoment der Eisendrättchen und setzt das Trägheitsmoment des Aluminiumträgers und des Spiegels auf zwei Drittel des Eisenträgheitsmomentes an, was den wirklichen Verhältnissen nahekommen dürfte, so ergibt sich für $\mathfrak{S} = 2,36 \cdot 10^{-3}$ Gauss ein Ausschlag $\alpha = 2,95:2000$, also rund das Dreifache des praktisch erhaltenen Ausschlags. Dies bedeutet, daß die scheinbare Suszeptibilität des Drahtsystems nur etwa ein Drittel des für den Einzeldraht geltenden Wertes besitzt.

Da ein Weiterauseinanderrücken der sich gegenseitig beeinflussenden Teile nicht mehr in Frage kommen konnte, folgte daraus, daß eine Verbesserung für α' nur noch durch eine Verminderung der Drahtzahl, d. h. durch eine Erleichterung des beweglichen Systems zu erreichen war. Die damit verbundene Verminderung des Eisenvolumens bleibt ja, wie Formel (2) zeigt, ohne Einfluß auf die Empfindlichkeit, da (konstanten Anteil des Eisens am Gesamtträgheitsmoment des schwingenden Systems vorausgesetzt) K sich im selben Verhältnis verkleinert wie v .

Die Erleichterung wurde verwirklicht an einem Bellatiumsystem „B“, das wesentlich aus nur noch einem Drättchen von 0,1 mm Dicke und 3 mm Länge bestand. Es war mit Schellack am oberen Ende eines weniger als 0,1 mm starken Glasröhrchens aufgeklebt, dessen unteres Ende den etwa rechteckigen kleinen Spiegel von 1 mm Breite und 1 mm Höhe trug. Der Spiegel wurde aus den Splintern eines zerbrochenen größeren entnommen. Das Trägheitsmoment des Spiegels ist erheblich kleiner als das des Permalloydrättchens. Das als Träger dienende Glasröhrchen wurde durch Ausziehen aus einem dickeren gewonnen, und aus einer Anzahl gleichartiger als das am ehesten gerade ausgesucht. Es gelang nicht, gleichdünne Metalldrähte ebenso frei von Krümmungen herzustellen. Neben der besonderen Elastizität und Leichtigkeit des Glases sprach noch dieser Umstand besonders für die getroffene Wahl des Materials.

Die Ausführung des Systems erfolgte an einem Quarzfaden von etwa 2μ Durchmesser. Die zwischen den Spulen des Du Bois-Rubensschen Galvanometers erreichte Empfindlichkeit betrug bei einer Schwingungsdauer von 3,8 Sek. und

einem Spulenwiderstand von $10,5 \, \Omega$ $5,60 \cdot 10^{-6}$ Amp. Das bedeutet gegenüber dem aus 40 gleichartigen Drähtchen zusammengesetzten System „A“ eine nochmalige Vergrößerung der Ausschläge auf etwa das 3,8fache, wenn man die Reduktion auf gleiche Schwingungsdauer vornimmt.¹⁾ Dieser Gewinn übertrifft noch die theoretische Erwartung und erklärt sich zum Teil daraus, daß hier der Anteil des sehr kleinen Spiegels am Gesamtträgheitsmoment fast ganz verschwindet, zum anderen Teil daraus, daß wegen der geringen Höhe des Systems hier die beiden Halbspulen einander so weit genähert werden konnten, wie es ohne Anstoß des Systems möglich war. Die freien Schwingungen des Systems waren im Verhältnis 23:1 gedämpft, ein Umstand, der jede besondere Dämpfungsvorrichtung vollständig überflüssig machte, und für die Ablesung äußerst bequem war.¹⁾

Es ist noch ein Wort über die Ablesung in so kleinen Spiegeln wie dem hier gebrauchten zu sagen, die mit den gebräuchlichen Mitteln vor allem wegen des Mangels an Helligkeit im Fernrohrbilde Schwierigkeiten bereitet. Ich habe daher einer Anregung von Hrn. Dr. Michel folgend, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, einen etwas abweichenden Strahlengang verwandt, der im Gegensatz zur Fernrohrablesung sich mehr einer mikroskopischen mit besonders großen Brennweiten des Okulars wie des Objektivs nähert, und der neben einer sehr reichlichen Helligkeit die nach der Abbeschen Theorie errechnete Grenze des Auflösungsvermögens auch wirklich zu erreichen gestattet, was nach den hier vorliegenden Erfahrungen mit kleinsten Spiegeln auf die gewöhnliche Weise durchaus nicht immer der Fall war. Über diese Form der Ablesung wird Hr. Dr. Michel noch gesondert berichten.

Was die Frage der Störungen bei einem so empfindlichen System anbelangt, so war zunächst von solchen magnetischer Art im doppelten Du Bois-Rubensschen Panzer (Spulenpanzer und äußerer Kugelpanzer) nichts zu bemerken.

1) Durch diese Dämpfung wird die Schwingungsdauer im Verhältnis 1:1,41 heraufgesetzt. Daher ist bei Empfindlichkeitsumrechnungen in den Formeln (1) bis (3), welche mit der ungedämpften Schwingungsdauer rechnen, hier nicht die wahre Schwingungsdauer 3,8 Sek., sondern die reduzierte 2,69 Sek. einzuführen.

Dagegen erforderte die Beseitigung der störenden mechanischen Einwirkungen besondere Sorgfalt. Eine Aufhängung nach Julius ist unerlässlich, ebenso ein solider Schutz der Aufhängung vor Luftzug, nach dessen Aufstellung es indessen bald gelang, die Unruhe des Nullpunktes auf Beträge von einigen Zehntel Millimetern bei 1 m Skalenentfernung herunter zu drücken.

Ein weiterer, weniger störender Umstand ist die Erscheinung der langsamen Nullpunktswanderung, die aber auch bei schwereren Systemen in etwa demselben Grade auftritt, und wahrscheinlich ihre Ursache in Temperatureinflüssen hat, wie sie in besonderem Grade z. B. mit der manuellen Berührung des Instruments beim Aufstellen und Justieren verbunden sind. Das beschriebene System „B“ zeigte unmittelbar nach der ersten Aufstellung eine Wanderung des Nullpunkts über die ganze Skala von 300 Skalenteilen hinweg, und wieder zurück, innerhalb einiger Stunden. Es dauerte etwa eine Woche, bis sich die langsame Bewegung des Nullpunkts auf einen Bereich von etwa 10 Skalenteilen zusammengezogen hatte, so daß eine Beeinträchtigung der Ausschlagsablesung nicht mehr stattfand.

Ein weiterer Faktor für die Empfindlichkeit wurde noch auf andere Weise erhalten.

Es ist bei Nadelgalvanometern wie bei allen Instrumenten, welche bei schwacher Richtkraft permanente Magnete enthalten, nicht möglich, zur Steigerung der Spulenwirksamkeit eine Weicheisenfüllung der Spulen anzuwenden. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn das Instrument, wie das Bellatidynamometer, überhaupt nur weiches Eisen enthält. Schon Gilthay hat in dieser Richtung Versuche angestellt, die aber nur ein negatives Ergebnis hatten.¹⁾

Abweichend von der Gilthayschen Anordnung wurde hier folgender Weg eingeschlagen: Der Spulenkern aus magnetisch weichem Material erhielt die Form eines geschlitzten Ringes mit einem „Maul“ von 2,5 mm Weite. Der äußere Durchmesser des Ringes war 2,3 cm; er war aus einem Eisendraht von 3,5 mm Stärke gebogen worden. Die Wicklung des stromführenden Drahtes erfolgte gleichmäßig über die ganze Länge des Ringes bis zum Schlitz. Der Widerstand der Wicklung war 1,98 Ω .

1) Gilthay, a. a. O.

In der Öffnung wurde ein kleines Bellatissystem aufgehängt mit der Längsachse der zu magnetisierenden Teile unter 45° gegen die hier quer von Schlitzfläche zu Schlitzfläche gehende Feldrichtung verdreht. Das bewegliche System wurde dem Anspruch auf möglichst geringe Dimensionen des Schlitzes entsprechend besonders angefertigt, und soll hier mit „C“ bezeichnet werden. Es bestand wesentlich aus 4 Drähtchen aus Permalloy, 0,1 mm dick und nur 1 mm lang, die in Abständen von etwa 0,7 mm übereinander mit Schellack auf einen gläsernen Träger der schon erwähnten Art aufgeklebt wurden, je 2 auf einer Seite des Trägers. Als Spiegel diente wieder ein Splitter von $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ Größe. Bei der Eichung besaß das System nur die sehr kurze Schwingungsdauer von 0,6 Sek. Dementsprechend ergab sich eine Empfindlichkeit von $2,45 \cdot 10^{-5}$ Amp. bei einem Widerstand der Ringspule von 1,98 Ω . Auf gleichen Spulenwiderstand und gleiche Schwingungsdauer umgerechnet, bedeutet dies jedoch gegen System „B“ im Felde der Du Bois-Rubensschen Spulen eine Vergrößerung der Ausschläge auf mehr als das 5fache, gegenüber dem Wienschen Instrument ein Anwachsen auf ungefähr das 63fache. Der Strom der zu einem gegebenen Ausschlag benötigt wird, ist hier also rund auf den 8. Teil gesunken.¹⁾

Die Feldempfindlichkeit des in der Ringspule gebrauchten Bellatissystems „C“ ist ein wenig geringer als die des Systems „B“. Die Verbesserung gegenüber diesem, das wegen seiner Maße nur zwischen den Spulen des Du Bois-Rubensschen Galvanometers²⁾ gebraucht werden konnte, ist also als eine reine Wirkung des Eisens in der Ringspule aufzufassen.

Die allgemeinen Erfahrungen mit den beiden kleinen Bellatissystemen „B“ und „C“ entsprachen sich im übrigen. Auch „C“ verlangte sorgfältigen Schutz vor Erschütterungen und Luftzug. Die Methode der Spiegelablesung war die gleiche:

Ehe das Bellatissystem im Schlitz des Ringes seine normale Ruhelage einnimmt, ist eine besonders gründliche Entmagnetisierung durch kontinuierlich abnehmenden Wechselstrom

1) Vgl. die Tab. 2 am Schluß dieses Abschnitts.

2) Die Spulen des Rubensschen Galvanometers sind nach Maxwells Vorschlag gewickelt. Vgl. Du Bois und Rubens, a. a. O. S. 87. sowie Maxwell „Die Elektrizität“ § 719.

erforderlich. Solange noch ein merklicher Rest von permanentem Magnetismus im Ringe oder auch im beweglichen Teil enthalten ist, ziehen sich beide an und die 45°-Stellung des Systems ist überhaupt nicht zu erhalten.

Der Wechselstrom wurde zum Zwecke der Entmagnetisierung durch einen kleinen Röhrengenerator erzeugt. Das Bellatidynamometer war in Serie mit einer Induktionsspule geschaltet, die mit der Primärkreisspule des Generators induktiv gekoppelt werden konnte. Zur Entmagnetisierung wurde die angekoppelte Spule der induzierenden stark genähert, und dann bis zur Entkoppelung von ihr entfernt. Der Vorgang wurde, wenn nötig, mehrmals wiederholt.

Es möge noch eine vergleichende Übersicht der erreichten Empfindlichkeiten Platz finden (vgl. Tab. 2). Die erste Zahlenkolonne enthält untereinander für das Wiensche Instrument, für die aus vorliegender Arbeit hervorgegangenen Bellatisysteme „A“ und „B“ — beide zwischen den Spulen des Du Bois-Rubensschen Panzergalvanometers — und für das Bellatisystem „C“ (dieses im Schlitz der Ringspule) denjenigen Wechselstrom, der auf der 1 m entfernten Skala einen Ausschlag von 1 mm hervorruft, wenn man die Umrechnung auf 1 Ω Spulenwiderstand und 5 Sek. (halbe) Schwingungsdauer vornimmt. Die zweite Zahlenkolonne enthält die unter denselben Bedingungen von den genannten Bellatisystemen für $1 \cdot 10^{-4}$ Amp. Wechselstrom gelieferten Ausschläge.

Tabelle 2

$w = 1 \Omega$; $a = 1000$ Sekt.; $T = 5$ Sek.

	i	A
Instrument von M. Wien	$3,28 \cdot 10^{-5}$	9,3
„A“	$1,91 \cdot 10^{-6}$	27,5
„B“	$9,75 \cdot 10^{-6}$	104,5
„C“	$4,14 \cdot 10^{-6}$	585

5. Ein wirbelstromfreies Instrument

Die Wienschen Erfahrungen legten es nahe, das Instrument bei höheren Frequenzen nachzuprüfen. Inzwischen ist das Verhalten des Eisens in Wechselfeldern hoher Frequenz, und speziell das Verhalten der reversibeln Permeabilität Gegenstand

genauer Untersuchungen¹⁾ gewesen und es kann wohl als erwiesen gelten, daß unterhalb der Eigenfrequenzen des Eisens keine Abweichungen vom normalen Verhalten in Feldern niederer Frequenz zu befürchten sind.

Fehler sind hier nur als Folge von Wirbelströmen und zwar weniger innerhalb der sehr dünnen Eisendrähtchen selbst, als vielmehr in irgendwelchen spulennahen Metallteilen des Instruments zu erwarten. In der Tat zeigte sich bei Gelegenheit der Polarisationsspannungsmessungen mit dem in der ersten Hälfte der vorliegenden Arbeit beschriebenen ersten störungsfreien Instrument ein beträchtliches Nachlassen der Empfindlichkeit bereits bei einigen tausend Perioden in der Sekunde. Die Empfindlichkeitsverminderung wurde geringer, nachdem die unmittelbar an den Spulenwindungen anliegende Panzerung entfernt und der Kugelpanzer durch den weiter von den stromführenden Teilen entfernten Zylinderpanzer ersetzt worden war.

Es wurde daher jetzt ein besonderes wirbelstromfreies Gehäuse ganz aus Hartgummi gebaut, das größere Metallteile nur am Fuß, sowie am Torsionskopf besitzt.

Da es konstruktive Schwierigkeiten bereitet, umfangreiche Spulen, wie sie durch die Maxwellsche Wicklungsart erhalten werden²⁾, genügend entfernt von den unter allen Umständen unentbehrlichen Metallmassen zu halten — das ist außer den Anschlußklemmen vor allem der Panzer — und ferner im Hinblick auf die bei Verkleinerung der Spulen eintretende starke Verminderung der bei höheren Frequenzen nachteiligen Selbstinduktion³⁾ wurde von der Maxwellschen Wicklungsart Abstand genommen, und eine Spulenwicklung aus Draht konstanter Dicke mit möglichst geringem Gesamtumfange gewählt.

Hierin liegt der Verzicht auf einen gewissen Teil der gewonnenen Empfindlichkeit, der aber durch den besonderen Verwendungszweck des Instruments gerechtfertigt erscheint.

1) Fritz Erhardt, Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen, *Ann. d. Phys.* 54. S. 41. 1917.

2) Das annähernd nach Maxwell gewickelte Spulenpaar des Du Bois-Rubensschen Galvanometers hat die Form zweier Halbkugeln von 6 cm Durchmesser.

3) Vgl. z B. die eingehende Arbeit von Rosa und Grover, *Bull. Bur. Stand.* 8. S. 136 u. 137. 1912.

In den Maßen des Gehäuses wurde besondere Rücksicht auf die Verwendbarkeit der im hiesigen Institut vorhandenen Du Bois-Rubensschen Panzer genommen. Als bewegliches System konnte das schon beschriebene System „C“ verwendet werden.

Die Eichung erfolgte zunächst wie üblich, in der vorhandenen Schaltung mit Strom von 250 per/Sek. Davon getrennt wurde die Prüfung der Anhängigkeit der Empfindlichkeit von der Frequenz des zu messenden Stromes vorgenommen. Fig. 2 ist eine Skizze der dazu benötigten Schaltung. S stellt eine Induktionsspule dar, die mit der Primärkreisspule des schon erwähnten kleinen Röhrengenerators gekoppelt werden kann.

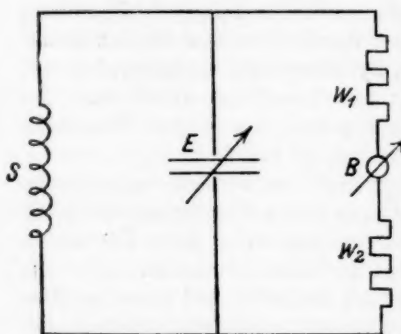


Fig. 2

B ist das Bellatidynamometer zwischen den großen Widerständen W_1 und W_2 . Es waren dies zwei induktionsfreie Widerstände der Firma Loewe G. m. b. H., Berlin-Friedenau, mit einem Sollwert von je 5 Megohm, wie sie bei Arbeiten mit Hochfrequenz häufig Verwendung finden. E ist ein Doppelfaden-elektrometer (Wulffsches Elektrometer) ohne Hilfsspannung, das von der Frequenz unabhängig die Effektivspannung an den Ausgängen der Induktionsspule bzw. den Enden der großen Widerstände mißt. Bei denjenigen Frequenzen, bei denen eine genauere Messung von Interesse war, verschwindet der von der Selbstinduktion des Bellatiinstruments (etwa 0,1 Henry) herrührende Anteil am Scheinwiderstand des aus dem Instrument und den Widerständen bestehenden Stromzweiges. Die effektive Spannung ist also lediglich durch die Größe der Widerstände und die Stärke des Stroms unabhängig von der Frequenz durch das Ohmsche Gesetz bestimmt.

Die Messung fand nun so statt, daß bei allen Frequenzen der Elektrometerrausschlag durch Variation der Spulenkoppelung

auf einen konstanten Wert gebracht, und der dazu gehörige Ausschlag des Bellatidynamometers in seiner Abhängigkeit von der Frequenz beobachtet wurde. Um die Ausschläge des Elektrometers sowohl wie die des Dynamometers bei nicht übermäßig großen Belastungswiderständen in ablesbare Größenordnung zu bringen, geschah die Eichung zweckmäßig bei einer nicht zu großen Schwingungsdauer. Sie betrug 1,5 Sek. und ermöglichte in Verbindung mit dem Dämpfungsverhältnis der Schwingungen von etwa 9:1 eine rasche und bequeme Messung, die übrigens auch wegen der zuweilen stark schwankenden Leistung des Röhrengenerators erwünscht war.

Das Ergebnis läßt sich wie folgt zusammenfassen: Bei 2000 Ω Widerstand der in Serie geschalteten Spulen und der genannten Schwingungsdauer von 1,5 Sek. blieb die (dem Ausschlag $\alpha = 1:2000$ entsprechende) Empfindlichkeit von $1,25 \cdot 10^{-6}$ Amp. von einigen hundert Perioden in der Sekunde bis zu einer Frequenz von 12000 Schwingungen in der Sekunde, also ungefähr bis an die Hörgrenze, die gleiche.¹⁾

Bei Überschreitung dieser Frequenz machte sich bereits die Eigenschaft des Dynamometers geltend, infolge der Selbstinduktion und der Eigenkapazität seiner Spulen einen besonderen Schwingungskreis zu bilden. Als Folge der Anregung dieses Kreises begannen die Ausschläge mit der Frequenz stark zu wachsen. Sie erreichten in der Umgebung von etwa 100000 per/Sek. den mehr als 20fachen Betrag des normalen Ausschlags, um dann mit wachsender Frequenz wieder abzunehmen. Bei der höchsten angewandten Frequenz von etwa 700000 per/Sek. war die Resonnanzerscheinung noch nicht ganz abgeklungen. Sie macht also für Messungen im Frequenzgebiet über 12000 per/Sek. eine jedesmalige Eichung für die anzuwendende Frequenz notwendig.

Die Nacheichung wird weniger wichtig bei der Verwendung als Nullinstrument, für die sich das Dynamometer, wie auch M. Wien²⁾ bemerkt, wegen des raschen Anwachsens der Ausschläge zu beiden Seiten der Nullstelle besonders geeignet.

1) Bekanntlich nimmt die Empfindlichkeit der z. T. hochempfindlichen Vibrationsgalvanometer mit wachsender Frequenz stets rasch bis auf Null ab.

2) M. Wien, a. a. O.

Es ist zu beachten, daß die erhaltene Konstanz unterhalb der Hörgrenze sich auf die Stromempfindlichkeit bezieht. Die Spannungsempfindlichkeit des Instruments muß selbstverständlich wegen der Erhöhung des Scheinwiderstandes infolge der Selbstinduktion der Spulen von vornherein mit wachsender Frequenz abnehmen. M. Wien¹⁾ hat diese Herabsetzung der Spannungsempfindlichkeit mit Erfolg dadurch verhindert, daß er die Wirkung der Selbstinduktion auf den Scheinwiderstand des Instruments bei der Gebrauchsfrequenz durch eine vorgeschaltete Kapazität aufhob.

Eine Kompensationsmethode, welche die Wirkung der Selbstinduktion in einem größeren Frequenzbereich aufzuheben gestattet, wurde von Rosa²⁾ entwickelt.

Die allgemeinen Erfahrungen mit dem Instrument stimmten mit den vorher schon an den leichten Systemen „B“ und „C“ gewonnenen überein. Insbesondere zeigte sich wieder die Unentbehrlichkeit eines Schutzes gegen elektrostatische Störungen, die als Folge von Oberflächenladungen im Innern des Hartgummigehäuses eine besondere Gefahr bildeten. Der Schutz wurde durch Auskleiden des Gehäuseinnern, sowie der Spulenfronten mit etwa 0,01 mm starker Aluminiumfolie bei leitender Verbindung dieser Belegung mit dem Torsionskopf gewonnen. Darüber hinaus empfiehlt sich noch die Erdung eines Pols der Stromleitung, eventuell unter Zwischenschaltung eines großen Widerstandes.

Für praktische Bedürfnisse wird es häufig von Nutzen sein, ein Instrument zu besitzen, das bei mittlerer Empfindlichkeit in möglichst geringem Grade von mechanischen Erschütterungen beeinflusst wird, so daß die Anwendung der immer etwas unbequemen Juliusschen Aufhängung und ihres Schutzes entbehrlich wird. Diese Rücksicht führte zu der Herstellung eines besonderen, einigermaßen schweren Systems „D“. Der Weicheisenkörper besaß hier die äußeren Maße $1,0 \times 0,15 \times 0,1$ cm und wurde zur Vermeidung der Wirbelstromgefahr aus 18 Eisenblechblättchen von 0,05 mm Stärke mit Schellack zusammengeklebt. Durch eine Bohrung in der Mitte führt ein

1) M. Wien, a. a. O.

2) Rosa, Bull. Bur. Stand. 3. S. 43 ff. 1907.

0,7 mm starker und 8 cm langer Messingdraht als Träger. Der Eisenkörper befindet sich, den Maßen des zu seiner Aufnahme bestimmten wirbelstromfreien Gehäuses und des Panzers entsprechend, 1 cm vom oberen Ende des Trägers entfernt. Am unteren Ende trägt der Draht als Dämpfungsvorrichtung eine etwa 0,02 mm starke Glimmerscheibe von 1,5 cm Höhe und 1,3 cm Breite, die zwischen zwei etwa gleich großen gehäusefesten Aluminiumplatten spielt. Der Abstand der Aluminiumplatten ist variabel. Diese Vorrichtung ist nach dem Vorbild des Rubensschen Panzergalvanometers ausgeführt und liefert eine in weiten Grenzen beliebig einzustellende Luftdämpfung. Unmittelbar über der Dämpfungsscheibe befindet sich der Ablesungsspiegel von 8 mm Durchmesser.

Bei einer Schwingungsdauer von 5 Sek. bis 7 Sek. gestattete die Aufstellung des Instruments auf einem Wandbrett noch die Ablesung der 2—3 m entfernten Skala mit genügender Genauigkeit. Die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Störungsversuche, sowie die in Tab. 1 wiedergegebene Gleichstrommessung sind mit diesem Instrument ausgeführt — allerdings mit der größeren Schwingungsdauer von 11 Sek. und auf der Juliusschen Aufhängung. Bei einer Skalenentfernung von 2,10 m und einem Spulenwiderstand von 2000Ω entsprach so einem Ausschlag von 1 Skalenteil ein Strom von $1,45 \cdot 10^{-6}$ Amp. (vgl. Tab. 1).

6. Ein hochempfindliches Wattmeter

Aus den Versuchen über die Verminderung der scheinbaren Suszeptibilität ging noch eine abweichende Konstruktion hervor, die zwar als Strommesser nicht ganz die Erwartungen erfüllte, dagegen in der Schaltung als Wattmeter wohl das empfindlichste der bisher nach dem Dynamometerprinzip gebauten Instrumente darstellt.

Das bewegliche System bestand hier im wesentlichen aus einem vertikal aufgehängten, 0,2 mm dicken, 4 cm langen Eisendraht, dessen Enden um etwa 2,5 mm nach entgegengesetzten Richtungen aus der Längsachse herausgebogen waren, so daß

der Draht die Form eines sehr langgestreckten **S** mit geradlinigem, vertikalem Mittelstück erhielt. Dieses Mittelstück hängt frei in einer 2,5 cm langen Magnetisierungsspule. Die umgebogenen Enden befinden sich im Feld je eines kleinen Galvanometerspulenpaares, das unmittelbar über bzw. unter der Magnetisierungsspule sitzt. Die Achse jedes Spulenpaares steht senkrecht sowohl auf der Achse der Magnetisierungsspule wie auch auf der Ebene der **S**-förmigen Drahtkurve. Der Draht stellt einen kleinen, elektromagnetisch erregten Stabmagneten dar, dessen Pole¹⁾ infolge der Krümmung der Enden nach entgegengesetzten Richtungen seitlich aus der Längsachse des Drahtes, die zugleich die Drehachse darstellt, verschoben sind. Die Wirkung des magnetischen Feldes in den Spulenpaaren auf die Pole besteht also in einem Drehmoment, dessen Betrag bei konstanter Permeabilität proportional dem Produkt aus magnetisierender und ablenkender Feldstärke sein muß. Das Vorzeichen dieses Drehmomentes ändert sich nicht, wenn sowohl magnetisierendes wie ablenkendes Feld sich umkehren.

Die Spulen wurden, dem Versuchszweck entsprechend, sämtlich mit niedrigem Widerstande ausgeführt. Die Magnetisierungsspule erhielt 1,7 Ω , die beiden Spulenpaare besaßen 3,4 Ω bzw. 3,44 Ω bei Hintereinanderschaltung der Halbspulen je eines Paares. Die Spulenpaare wurden einander parallel und als Ganzes mit der Magnetisierungsspule in Serie geschaltet. Das Instrument stellt so einen Strommesser vom Gesamtwiderstande 3,41 Ω dar. Durch diese Schaltung wird bei den gegebenen Spulenwiderständen die für die Strommessung optimale Gleichverteilung des Widerstandes auf Magnetisierungs- und Ablenkungsspulen (annähernd) hergestellt. Diese Widerstandsverteilung ist so lange die günstigste, als das Eisen nicht über die konstante Anfangspermeabilität hinaus beansprucht wird. Das Instrument lieferte so bei einer Schwingungsdauer von 0,33 Sek. für einen Wechselstrom von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Amp. den Ausschlag von 1 mm auf der 1 m entfernten Skala. Zur Ablesung diente ein Spiegel von 3 mm

1) Soweit von Polen bei der „Streuung“ an den Drahtenden geredet werden kann.

Durchmesser. Diese Empfindlichkeit¹⁾ bleibt noch etwas hinter der des M. Wienschen Instruments zurück.

Schaltet man nun das Instrument als Wattmeter, etwa mit der Magnetisierungsspule parallel zu einem Leistungsverbraucher und mit den (wie vorher unter sich geschalteten) Rollenpaaren in Serie zu denselben, so wird der nämliche Ausschlag erfolgen, wenn die nämlichen Ströme durch die Spulen des Instruments fließen wie vorher. Die dem Ausschlag von 1 mm auf der 1 m entfernten Skala entsprechende Wechselstromleistung ergibt sich also aus der diesem Ausschlag in der strommessenden Schaltung entsprechenden Stromstärke $i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Amp. und dem Widerstande $R_1 = 1,7 \, \Omega$ der (spannungführenden) Magnetisierungsspule unter Vernachlässigung der Selbstinduktion zu $i^2 \cdot R_1 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ Watt.²⁾ Der Gesamtwiderstand R_2 der Spulenpaare ist in dieser Schaltung $1,71 \, \Omega$. Das Verhältnis $p = \frac{R_1}{R_2}$ hat hier nahezu den Wert als 1. Würde man p etwa durch Vergrößerung des Widerstandes³⁾ der spannungsmessenden Spule auf den größeren Betrag p' bringen, so würde die Wattermpfindlichkeit des Instruments im Verhältnis $\sqrt{p'} : \sqrt{p}$ herabgesetzt werden. Diese Beziehung, die übrigens, wie sich leicht zeigen läßt, auch für das gewöhnliche Webersche Dynamometer gilt, läßt sich im vorliegenden Fall etwa wie folgt, ableiten:

Zwischen dem Ausschlag α des Eisendynamometers, dem Felde H_1 der Magnetisierungsspule, und dem Felde H_2 der Spulenpaare besteht (bei konstanter Permeabilität des Eisens) eine Beziehung von der Form $c \cdot \alpha = H_1 \cdot H_2$. Hier kann H_1 sowohl wie H_2 nach dem bisher schon mehrfach gebrauchten Satze über die Abhängigkeit des Spulenfeldes vom Spulenwiderstand durch einen Ausdruck

$$H_1 = c_1 \cdot \sqrt{R_1} \cdot i_1 \quad \text{bzw.} \quad H_2 = c_2 \sqrt{R_2} \cdot i_2$$

1) Auf 5 Sek. Schwingungsdauer und $1 \, \Omega$ Gesamtwiderstand umgerechnet, beträgt sie nur $3,6 \cdot 10^{-5}$ Amp. gegen $3,28 \cdot 10^{-5}$ Amp. des Wienschen Instruments.

2) Vgl. z. B. W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik. Leipzig 1922. S. 241.

3) Unter Beibehaltung von Wicklungsraum und Wicklungsart.

wiedergegeben werden, wo i_1 und i_2 die in den Spulen fließenden Ströme sind. Also folgt:

$$c \cdot \alpha = c_1 \cdot c_2 \sqrt{R_1 \cdot R_2} i_1 \cdot i_2$$

oder

$$\frac{C}{\sqrt{R_1 \cdot R_2}} \cdot \alpha = i_1 \cdot i_2$$

und nach Multiplikation mit R_1 auf beiden Seiten der Gleichung

$$\alpha \cdot C \sqrt{\frac{R_1}{R_2}} = i_2 \cdot i_1 \cdot R_1 = i_2 \cdot V_1.$$

Hier bedeutet $i_2 \cdot V_1$ (wieder unter Vernachlässigung der Selbstinduktion) die vom Wattmeter zu messende Leistung.

Die Gleichung enthält die angegebene Beziehung zwischen Widerstandsverhältnis und Wattermpfindlichkeit. — Das Dynamometer von Palm¹⁾, wohl das empfindlichste seiner Art, besaß in der Schaltung als Strommesser bei einem Gesamtwiderstand von 20 Ω und einer „aperiodischen Einstellungsdauer“ von etwa 3 Sek. die Empfindlichkeit $1,5 \cdot 10^{-3}$ Amp.²⁾

Die Wattermpfindlichkeit berechnet sich danach bei einem angegebenen Widerstand der spannungsmessenden Spule von 2 Ω und der strommessenden Spule von 18 Ω zu $4,5 \cdot 10^{-6}$ Watt. Sie ist also trotz des längeren Schwingungsdauer und des kleineren Verhältnisses $\frac{R_1}{R_2} = \frac{1}{9}$ kleiner als die des hier angegebenen Eisendynamometers. Setzt man die ungedämpfte Schwingungsdauer des Palmschen Instruments auf etwa 1,5 Sek. an³⁾ und berechnet die Empfindlichkeit des Eisendynamometers für diese Schwingungsdauer, und für das von Palm benutzte Widerstandsverhältnis $R_1:R_2 = 1:9$, so resultiert eine Empfindlichkeit von etwa $2,8 \cdot 10^{-8}$ Watt, die der des Palmschen Instruments also um reichlich zwei Zehnerpotenzen überlegen ist. — Das Instrument dürfte sich zum Gebrauche als Watt-

1) Palm, Ztschr. f. Instr. 1913. S. 368.

2) 400 mm Ausschlag auf der 1 m entfernten Skala entsprachen $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. bei ungefähr quadratischer Abhängigkeit des Ausschlags von der Stromstärke.

3) Dies würde im aperiodischen Grenzzustand der Erreichung des Ausschlags auf etwa 1 Proz. des Ausschlagsbetrags in der angegebenen Zeit von 3 Sek. entsprechen.

meter noch besonders wegen der in der Bauart begründeten sehr geringen gegenseitigen Induktion zwischen spannungs- und strommessenden Spulen empfehlen.

Eine nähere Beschäftigung mit dem Instrument unterblieb indessen als vom eigentlichen Ziel der Arbeit abführend.

Die in vorliegender Arbeit mitgeteilten Untersuchungen fanden in der Zeit von Ostern 1925 bis Weihnachten 1926 im Physikalischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin statt.

Sie wurden auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Nernst unternommen, dem ich auch an dieser Stelle für das rege Interesse und die Förderung, die er meiner Arbeit stets zuteil werden ließ, meinen ergebenen Dank ausspreche.

Ich danke auch den Herren Dr. Steinhaus und Dr. Kussmann von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg für ihr Entgegenkommen bei der thermischen Behandlung der von mir benutzten magnetischen Materialien, sowie für die Überlassung solcher Materialien.

Ebenso danke ich Hrn. Dr. Ehlers von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft für die Überlassung von Materialproben und Literatur, ferner der Firma Kubbier & Sohn, Dahlebrück i. W., für die Überlassung von Eisenmaterial.

Zusammenfassung

1. Es wird ein Überblick über die Arbeiten gegeben, die sich bisher mit dem Bellatidynamometer befaßt haben. Die für kleine Ausschläge einfache Theorie wird im Anschluß an Gilthay entwickelt.

2. Die R. Ganssche Theorie der reversibeln Permeabilität wird auf das Bellatidynamometer angewandt. Das Verhalten des Instruments bei Anwesenheit von permanentem Magnetismus im beweglichen Eisenkörper, bei Einwirkung von äußeren Magnetfeldern, sowie das Verhalten gegenüber Gleichstrom wird theoretisch und an einem Messungsbeispiel geklärt.

3. Auf Grund eines einfachen theoretischen Ansatzes zur Erfassung der magnetischen Störungen des Bellatidynamometers werden zwei Methoden der Störungsverminderung durch Astatierung entwickelt. Die „quadratische“ Wirkung der Weicheisenpanzerung auf die magnetischen Störungen wird abgeleitet

und ebenso wie die Wirksamkeit der Astasierung durch ein Beispiel belegt. Ein erstes störungsfreies Instrument wird beschrieben.

4. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit des Bellatidynamometers wird erzielt:

a) Durch Erhöhung der Eisenssuszeptibilität, sowie Verminderung der Entmagnetisierungserscheinungen, d. h. durch Erhöhung der „scheinbaren“ Suszeptibilität des beweglichen Eisenkörpers.

Ergebnis: Ein Bellatisystem „A“, dessen Ausschläge gegenüber denen des bisher empfindlichsten Bellatiinstruments von M. Wien etwa verdreifacht sind.

b) Durch Erhöhung der scheinbaren Suszeptibilität unter gleichzeitiger Erleichterung des schwingenden Systems.

Ergebnis: Ein Bellatisystem „B“ mit gegenüber dem Wienschen Instrument verelfachten Ausschlägen.

c) Durch Kombination eines hochempfindlichen Bellatisystems mit einer eisengefüllten Ringspule.

Ergebnis: Eine Steigerung der Ausschläge gegenüber denen des M. Wienschen Instruments auf das Dreiundsechzigfache.

5. Ein wirbelstromfreies Bellatidynamometer wird beschrieben, und sein Verhalten bei höheren Frequenzen geprüft.

6. Ein hochempfindliches Wattmeter wird beschrieben.

(Eingegangen 18. Juli 1927)

4. Die Dielektrizitätskonstanten sehr verdünnter Elektrolytlösungen;

von Alexander Deubner

(Freiburger Dissertation)

(Hierzu Tafel XII)

A. Die bisherigen Messungen

1. Obwohl es nun schon über ein Vierteljahrhundert her ist, daß die ersten Arbeiten über das Problem der Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers bei Auflösen von Salzen in Angriff genommen wurden, und obwohl namentlich die letzten Jahre eine Menge eingehender Untersuchungen über diese Frage gebracht haben, kann diese immer noch nicht als endgültig geklärt gelten. Zwei zusammenfassende Berichte, einer von Walden und Werner(1), einer von Blüh(2), geben einen Überblick über dies ganze Gebiet, so daß sich ein solcher hier erübrigt. Es soll nur als Gesamtergebnis dieser Rückschau gesagt werden, daß man bis vor kurzem nicht einmal mit Bestimmtheit sagen konnte, ob die Auflösung des Salzes in Wasser eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der DK. bewirkt, denn beides war, auch in verdünnten Lösungen, beobachtet worden. Immerhin weisen die letzten Arbeiten darauf hin, daß eine Erhöhung der DK. bei großer Verdünnung wohl nicht in Frage kommt.

Seit dem Erscheinen dieser Berichte sind nun noch zwei weitere Arbeiten erschienen, die, so sorgfältig beide ausgeführt erscheinen, in ihren Resultaten unvereinbar sind. Hellmann und Zahn(3) finden mit einer neuen Dekrementmethode in Kochsalzlösungen nur ganz schwache Erniedrigungen der DK. und berechnen eine Erniedrigung pro Grammmolekül NaCl von 10 bis höchstens 20, allerdings durch eine Extrapolation, die aber wohlberechtigt erscheint. Dagegen erhält neuerdings Sack(4) in sehr verdünnten Kochsalzlösungen Werte, welche eine molare Erniedrigung von etwa 560 berechnen lassen; seine Methode ist die von Nernst, mit der auch schon

Sommer(5) erhebliche Erniedrigungen gefunden hatte, ohne sie aber für sehr sicher zu halten.

Die vorliegende Arbeit entstand unter dem Gesichtspunkt, unter Beschränkung auf ziemlich verdünnte Lösungen mittels einer einwandfreien Methode zur Klärung dieser Frage beizutragen. Gerade die verdünnten Lösungen lassen sich theoretisch einfach beschreiben, da hier die Ionen noch unabhängig voneinander sind und also eine mit der Konzentration lineare Wirkung auf die DK. von ihnen erwartet werden kann, so daß jedes Ion eine charakteristische „spezifische Erniedrigung pro Grammion“ besitzen muß. In konzentrierteren Lösungen, über 0,01 Normalität, sind die Verhältnisse durch Einwirkung der Ionen aufeinander schon verwickelter, wie die Zahnschen und z. T. auch die Waldenschen Kurven zeigen (6).

Die von mir angewandte Methode war die erste von Drude, die sich vor vielen anderen dadurch auszeichnet, daß sie keiner Eichung bedarf und noch bei relativ hohen Konzentrationen präzise Messungen ermöglicht, wenn man moderne Hilfsmittel verwendet. Die Apparatur ist im folgenden genauer beschrieben.

B. Die Versuchsanordnung

Die Wellenerreger

Der Holbornsender

2. Es war von vornherein beabsichtigt worden, mit ungedämpften Wellen zu arbeiten und als Erreger zwei Senderöhren in der Holbornschaltung zu benutzen. Diese ist in Fig. 1 dargestellt. Von den beiden Anoden bzw. Gittern zweier parallel geheizten Röhren geht je ein Paralleldrahtsystem aus, das von einer verschiebbaren Überbrückung begrenzt ist. Das schwingende System besteht aus den Kapazitäten der Anoden gegen die Gitter, die hintereinander geschaltet sind, und den Selbstinduktionen der Drahtschleifen. In der Mitte der Überbrückungen liegen Spannungsknoten der Schwingung, so daß hier die Gleichspannungen ohne Einfluß auf die Welle zugeführt werden können.

Die Platzverhältnisse machten Wellen unter 3 m erforderlich. Wochenlange Versuche mit Senderöhren verschiedenster Type ergaben keine Wellen unter 3,50 m. Erst November 1925

fanden sich einige der schon von Holborn selbst verwendeten RS 5-Röhren, die nun sofort die geeigneten Wellen lieferten. Eine Entfernung des Sockels erwies sich dabei vorerst als unnötig, denn eine Bestimmung der unteren Wellenlängengrenze mit Sockel ergab 2,20 m. Ich entfernte ihn schließlich nur, um eine Kontrolle über alle Kontakte im Sender zu haben.

Die beiden Parallelleitungen bestanden aus je zwei 2 mm starken Kupferdrähten, die von den Anoden bzw. Gittern aus-

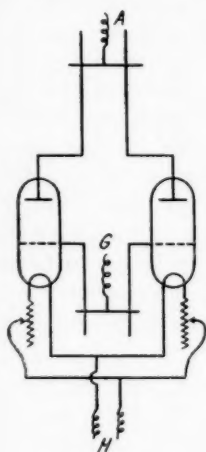


Fig. 1

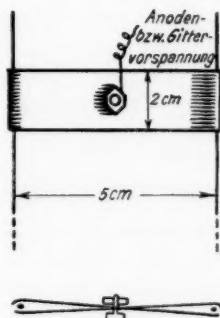


Fig. 2

gingen und etwa 5 cm Abstand hatten, überbrückt durch je eine kräftige Messingdoppelfeder von 2 cm Breite (Fig. 2), die in der Mitte durch eine Schraube zusammengepreßt wurde, welche gleichzeitig die Zuleitung der Anoden- bzw. Gitterspannung hielt. Die Anodenspannung von 456 Volt lieferte eine Batterie von 19 Kästen zu je 12 Zellen kleiner Vartaakkumulatoren, die 350 mA hergeben konnten, die Gittervorspannung ein einzelner dieser Kästen; diese Batterien boten nie irgendwelche Schwierigkeiten. Das Stadtnetz als Anodenspannung zu verwenden, was ich ganz im Anfang versuchte, ist wegen der starken Schwankungen der Netzspannung gänzlich ausgeschlossen.

Besondere Beachtung ist in der Holbornschaltung der Heizung zu schenken. Einmal schwingen die Röhren nur in einem engen Bereich der Heizung; wenn man die Abhängig-

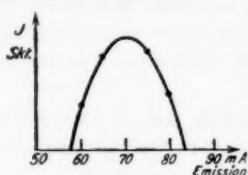


Fig. 3

keit der Schwingungsintensität von der Heizung aufnimmt, so erhält man eine Kurve wie Fig. 3, wo als Heizmaß die gemeinsame Emission der Röhren dient. Das dem Emissionsintervall von 60—80 mA entsprechende Heizspannungsintervall ist knapp $\frac{1}{2}$ Volt groß. Da ein normaler Heizwiderstand zu grob regulierte, schaltete ich vor jede Röhre einen festen ausprobierten Konstantanwiderstand und einen mit blankem Kupferdraht von etwa 0,5 mm Durchmesser bewickelten Heizregler. Dieser genügte den gestellten Anforderungen auch bezüglich der Güte der Kontakte. Zweitens ist die Heizungsabhängigkeit der Wellenlänge, die wir samt ihren Folgen unter den Fehlerquellen besprechen, ziemlich erheblich. Die Heizspannung lieferte eine isolierte 12-Volt-Gruppe der Institutsbatterie mit 35 Amp. maximaler Entladestromstärke und 108 Amperestunden Kapazität; der Heizstrom betrug 5,5 Amp.

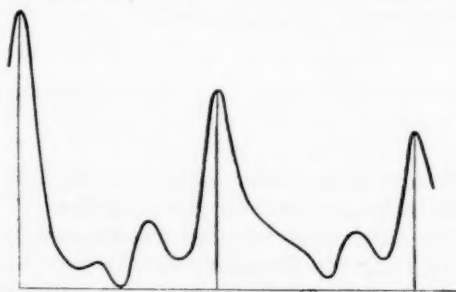


Fig. 4

Ich versuchte zunächst die Schwingungen auf das Lechersystem in der Weise zu übertragen, daß ich den ganzen Röhrensender schräg stellte und den Anodenkreis mit dem Lechersystem koppelte. Das Resultat waren aber ganz schiefe Resonanzkurven in Luft und ein erheblicher Nullausschlag, und noch schlimmer sahen die Kurven in Wasser aus (Fig. 4).

Es ergab sich bald, daß diese Anomalien auf eine direkte Strahlung des Erregers auf den Indikatorkreis und dessen Galvanometerleitung zurückzuführen waren. Die im Indikatorkreis ankommende direkte Strahlung hat nämlich gegen den Sender eine konstante Phasendifferenz, während die Phasendifferenz der Schwingung des Drahtsystems gegen den Sender vom Abstimmungszustand des Systems abhängt und gerade in der unmittelbaren Umgebung des Maximums der Resonanzkurve sich sehr rasch fast um 180° ändert. An dieser Stelle hat also auch die Vektorsumme der direkt zugestrahlten und der vom Drahtsystem kommenden Schwingung einen Sprung. Indem sich nun z. B. die direkte Strahlung links vom Maximum addiert, rechts subtrahiert und dadurch die ursprünglich horizontale Tangente der Kurve in eine schiefe verwandelt, kann sie das Maximum erheblich verschieben. Diese Verschiebung erfolgte bei mir stets in dem Sinne, daß zu hohe Werte der DK. herauskamen; die gefundenen Werte der DK. des Wassers bewegten sich bei dieser stark strahlenden Anordnung zwischen 90 und 100. Weiteres hierüber wird noch unter den Fehlerquellen erwähnt.

Es war also notwendig, den Nullausschlag möglichst restlos zu beseitigen. Dies gelang durch Einschließen des Generators in einen Metallkasten, der oben offen war, um das Kasteninnere nicht durch die Röhren zu heiß werden zu lassen; die Öffnung beeinträchtigte die Schutzwirkung nicht. (Es war allerdings immer noch möglich, daß die langen Zuleitungen Strahlung aussandten, vgl. u. Fehlerquellen.) Der Anodenkreis konnte nun natürlich nicht mehr direkt mit dem Lechersystem gekoppelt werden, sondern ein abgestimmter Zwischenkreis mußte die Energieübertragung besorgen. Diesen baute ich so wie Fig. 5 zeigt. Ein 2 mm starker harter Kupferdraht *A* von 75 cm Länge ist zu einer Schleife gebogen, die sich nach oben und nach unten, wo sie offen ist, er-

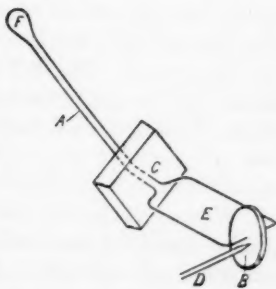


Fig. 5

erweitert. An die beiden Enden des Drahtes sind zwei runde Messingscheiben von 4 cm Durchmesser gelötet (*B*), die einen kleinen Kondensator bilden und die Schleife zu einem geschlossenen Schwingungskreis machen. Bei *C* treten die Drähte durch ein Hartgummistück, womit der Zwischenkreis in einem Loch des Metallkastens befestigt wird. Die Abstimmung geschieht dadurch, daß eine durch eine feine Schraube verschiebbare Glasspitze *D* die eine Kondensatorplatte der anderen gegen die elastische Kraft des Kupferdrahtes nähert, oder besser durch Einschieben einer dünnen Glasplatte zwischen die beiden Kondensatorplättchen. Die Kopplung des Zwischenkreises mit dem Anodenkreis des Senders erfolgt mittels der den Kondensator enthaltenden Erweiterung *E*, die dem Anodenkreis auf etwa 6 cm genähert wird; bei diesen kurzen Wellen ist das schon eine sehr enge Kopplung; macht man sie noch enger, so kann man schon Zieherscheinungen zwischen beiden Kreisen feststellen, indem die Amplitude des Zwischenkreises von einem hohen durch eine ganz kleine Verstimmung auf einen niedrigeren Wert springt. Die Kopplung Zwischenkreis-Lechersystem wird bewirkt durch Annähern des andern, um etwa 30° nach oben gebogenen Endes *F* des Zwischenkreises an die vertikalen Paralleldrähte auf etwa 3—4 cm. Hier ist eine zu enge Kopplung unbedingt zu vermeiden (vgl. Fehlerquellen). Der Erreger stand auf einem Gauss-Stativ, das wegen der großen Stoßempfindlichkeit des Senders, z. B. gegen Stöße beim Umhergehen im Zimmer, auf drei Stückchen Druckschlauch gestellt wurde, die alle Stöße wirksam abhielten. Die Photographie (Fig. 6, Taf. XII) zeigt, von oben gesehen, den Holbornsender mit Zwischenkreis, auch ein Teil der Lecherschen Drähte ist zu erkennen.

Der Hollmannsender

3. In einem der Märzhefte des Jahrganges 1927 der „Radio-Umschau“ beschreibt Hollmann(7) einen Kurzwellenoszillator von verblüffender Einfachheit, dessen Prüfung vorzügliche Resultate ergaben und mit dem ich dann noch einige weitere Messungen ausführte.

Fig. 7 zeigt die sehr einfache Schaltung des Oszillators; Anode und Gitter sind durch einen Drahtkreis verbunden,

dessen Selbstinduktion mit der Kapazität Anode-Gitter den Schwingungskreis bildet. Im Strombauch S des Schwingungskreises wird die Anodenspannung zugeführt, vor der das Gitter durch einen Blockkondensator von etwa 300 cm Kapazität geschützt wird. Die Größe des Drahtkreises richtet sich nach der gewünschten Welle.

Als Röhre benutzte ich eine alte Telefunkenempfängerröhre RE 79, die schon $1\frac{1}{2}$ Jahre lang zum Rundfunkempfang gedient hatte und von der der Sockel entfernt war. Die praktische Ausführung ist auf Fig. 8, Taf. XII zu ersehen. Der Draht-

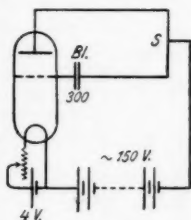


Fig. 7

kreis A , der mit zwei Bananensteckern in die Buchsen B gesteckt wird, ist so gestaltet, daß er möglichst wenig strahlt. Ein dünner Draht C führt die Anodenspannung am Ende zu. Hier ist der Drahtkreis zur Kopplung mit den Lecherdrähten aufgebogen und erweitert. Der Heizkreis ist völlig normal. Die Anodenspannung führte ich über ein Potentiometer von 20000 Ohm zu, an das 216 Volt angelegt wurden; die davon abgenommene Spannung war stets etwa 150 Volt. Mit dem Potentiometer können die Schwingungen sehr bequem erregt und in der Intensität reguliert werden. Fängt man mit etwa 50 Volt Anodenspannung an und steigert diese allmählich, so setzen die Schwingungen erst ganz schwach ein, nehmen dann mit weiterer Spannungssteigerung kräftig zu, um schließlich ein Maximum zu erreichen. Bei weiterer Steigerung wird die Schwingung labil und reißt endlich ab.

Die erreichbaren Wellen sind sehr kurz. Ich konnte Wellen unter 2 m herstellen, ohne eine wesentliche Abnahme der Intensität zu bemerken. Hollmann hat mit den gasgefüllten „Ultraröhren“ 94 cm als untere Grenze der Wellenlänge erreicht. Da ich nur Wellen unter 3 m, meist etwa 2,60 m, brauchte, habe ich nicht weiter nach der mit meiner Röhre erreichbaren Grenze gesucht. Was die Intensität der Schwingung betrifft, so war diese der früher mit der Holbornschaltung erreichten durchaus ebenbürtig, so daß bei ganz loser Kopplung der Resonanzausschlag in Luft 2 m betrug (Kristalldetektor, Drehspulgalvanometer von 10^{-7} Amp/mm).

Dabei war diese Intensität durch eine viel geringere Primärleistung erreicht. Folgende kleine Tabelle setzt den Leistungsverbrauch der beiden Wellenerreger in Vergleich.

Daten	Holborn	Hollmann
Heizspannung	8 V	2,3 V
Heizstrom	5,5 Amp.	0,06 Amp.
Anodenspannung . . .	450 V	150 V
Betriebsanodenstrom.	75 mA	0,8 mA

Die letzte Zahl ist natürlich der wirkliche Verbrauch der Röhre, nicht der Strom durchs Potentiometer.

Dieser kleine Bedarf an Gleichstromenergie beim neuen Oszillator hat noch einen weiteren Vorteil im Gefolge: die Unabhängigkeit von Hausbatterien. Diese haben früher durch ihre langen Zuleitungen die Beseitigung des Nullausschlages sehr erschwert; beim neuen Sender kann man die kleinen benötigten Stromquellen leicht in die Nähe des Senders stellen, und dann ist es ein leichtes, den Nullausschlag zu vermeiden. Ich habe allerdings die frühere Anodenbatterie beibehalten. Der umständliche Zwischenkreis kann beim Hollmannsender wegfallen.

Das Lechersche Paralleldrahtsystem

4. Das vertikale Lechersystem war auf einem 25 mm starken Brett ausgespannt, das die ganze Höhe von 4 m des Zimmers einnahm. Die Drähte wurden aus Phosphorbronzedraht von etwas größerem Durchmesser vorsichtig auf 0,7 mm Durchmesser gezogen, um sie möglichst genau kreiszylindrisch zu erhalten. Sie wurden dann zwischen zwei kräftigen Böcken in 15 cm Abstand vom Brett und 15 mm Abstand voneinander mittels einer Schraube auf eine Spannung gebracht, die sich aus der Tonhöhe bei einer bestimmten Länge zu etwa 15 kg pro Draht berechnete. Dies war zur absoluten Geradestreckung der Drähte nötig. Die beiden Brücken waren Metallplatten mit genau über die Drähte passenden Löchern in der Mitte, die wieder 15 mm Abstand hatten. Passen die Drähte nur eben gerade in die Brückenlöcher, so sind keine weiteren Vorsorgen für guten Kontakt erforderlich. Beide Brücken waren plangedreht und dann fast bis zur Spiegelung plan-

geschliffen. Die obere oder „Luftbrücke“ aus Messing, 15 mm dick und von 12 cm Durchmesser (Fig. 9), saß auf einem Hartholzbock, der zwischen zwei auf das Brett geschraubten Leisten seine Führung fand und von 5 zu 5 cm mittels einer durchs Brett gehenden Schraube festgestellt werden konnte; sie wurde nur selten verschoben, da meist mit unveränderlicher Welle gearbeitet wurde. Die untere oder „Wasserbrücke“ war aus Phosphorbronze wie die Drähte, hatte 6,5 cm Durchmesser und 15 mm Dicke und war mit der Trolittleiste *A* (Fig. 10, Taf. XII) über die Glasröhren *B*, den Hartholzkörper *C* und den Glasstab *D* an dem Messingschlitten *E* befestigt, der zu ihrer Feinverstellung diente.

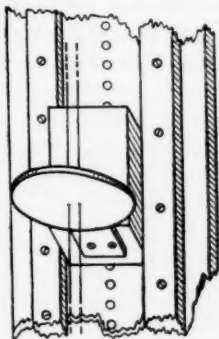


Fig. 9

Der Glasstab hatte noch eine Führung bei *H*. Er wurde möglichst gerade ausgesucht und eine kleine Krümmung über der leuchtenden Flamme korrigiert. Die Stellung der Brücke war durch den Nonius *F* auf 0,1 mm genau ablesbar. Trotz der Einfachheit der Anordnung hat sie sich über Erwarten gut bewährt; sie gestattete ein außerordentlich rasches Arbeiten, indem man die Grobeinstellung nach Lockern der Glasstab-Schlittenverbindung (Schrauben *G*) durch Verschieben des Stabes und dann nach dem Anziehen von *G* die feine Einstellung vornehmen konnte. Eine frühere Anordnung, die die untere Brücke nur mikrometrisch zu verschieben erlaubte, machte die Messung wegen der langen Wellen sehr zeitraubend.

Das Wasser bzw. die Lösung fand Aufnahme in einem zylindrischen Glasgefäß aus gewöhnlichem Glas von 70 cm Länge und 25 cm lichter Weite, das meist mit etwa 30 Liter der Flüssigkeit gefüllt war. Ein Loch im Boden des Gefäßes ließ die Drähte mittels eines Gummistopfens durchtreten, der zugleich ein Glasrohr zum Ablassen der Flüssigkeit umschloß. Nach hinreichend langem Auslaugen mit Wasser gab das Gefäß keine störenden Salze mehr ab. Das gleiche gilt von der Vorratsflasche, in der sich schließlich das Wasser wochenlang mit einer Leitfähigkeit von $1,5 \cdot 10^{-6}$ hielt.

Der Indikatorkreis

5. Wegen der starken Absorption der Schwingungen in den Salzlösungen und der dadurch bewirkten Kleinheit der Amplituden im Lechersystem mußte ein möglichst empfindlicher Indikator zur Anwendung kommen, um nicht auf zu kleine Konzentrationen beschränkt zu sein. Da ein Luftthermoelement sich als zu unempfindlich erwies, ging ich zum Kristalldetektor über, der sich so gut bewährte, daß ich bei ihm geblieben bin. Da nur Resonanzmaxima festzustellen waren, konnte auch seine Charakteristik gleichgültig sein. Der Detektor wurde mit einem kleinen Blockkondensator auf dem Bock hinter der Luftbrücke montiert. Ein kleiner Drahtkreis, der vor der Brücke, also im Strombauch, mit dem Lechersystem gekoppelt war, führte dem Detektor über eine verdrehte Leitung die Schwingungen zu. Der Detektorgleichstrom wurde einem Drehspulgalvanometer Siemens & Halske von etwa 10^{-7} Amp/mm zugeführt, dessen Spiegel das Bild des Fadens einer kleinen 2-Voltglühlampe auf eine 5 m entfernte Skala warf. Der Detektorkreis und der anschließende Teil der Galvanometerleitung waren zur möglichsten Vermeidung der

Aufnahme direkter Strahlung mit Stanniol umkleidet. Der Detektorkreis beeinflusste, wie durch eigens angestellte Versuche festgestellt wurde, den Lecherkreis nicht in merkbarer Weise, so daß auch etwaige Empfindlichkeitsänderungen des Detektors nicht durch verschiedene Energieentziehung aus dem Lechersystem die Messung fälschen können.

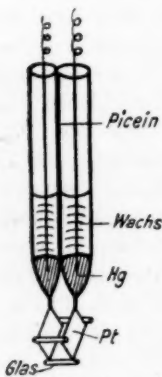


Fig. 11

Die Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung

6. Die Konzentration der Lösungen wurde aus ihrer Leitfähigkeit ermittelt. Zu deren Bestimmung diente die normale Wheatstonesche Brückenordnung mit geradem Schleifdraht, Rheostat bis 4000 Ohm und Widerstandselektroden. Letztere zeigt Fig. 11; sie hatten nach Eichung mit 0,01-normaler KCl-Lösung 7,5 cm Leitfähigkeitskapazität. Als tonfrequenten Wechselstrom benutzte ich

die Netzgeräusche des städtischen Gleichstromnetzes, die ich mir in einfacher Weise mittels eines davorgeschalteten 2-mF-Kondensators herausholte, der nur die Netzgeräusche durchließ. Die von der Anordnung verlangte Genauigkeit war höchstens 1 Proz., die Änderung der DK., welche mit einer Änderung einer Leitfähigkeit um 1 Proz. verbunden war, lag noch weit innerhalb der Fehlergrenzen.

C. Die Fehlerquellen

7. Von den drei wichtigsten Fehlerquellen, die im folgenden etwas ausführlicher besprochen werden sollen, sind, wie ich glauben möchte, die beiden ersten wohl hauptsächlich schuld an dem widerspruchsvollen Bilde, das uns die einschlägige Literatur bis jetzt geliefert hat; die dritte steckte der von mir angewandten Methode die Grenze der erreichbaren Genauigkeit, wenigstens solange ich mit dem Holbornsender arbeitete.

Die direkte Strahlung

8. Die direkte Strahlung macht sich ohne weiteres bemerkbar an dem Ausschlag des Galvanometers, der auftritt, wenn man das Lechersystem kurzschließt, so daß es nicht mitschwingen kann, und an den in Fig. 4 dargestellten Verzerrungen der Resonanzkurven. Im allgemeinen ist sie die am schwersten zu beseitigende systematische Fehlerquelle. Namentlich wenn man mit Hausbatterien arbeiten muß, wie in meinem Fall bei Verwendung des Holbornsenders, ist es oft nur durch Zufall möglich, eine Anordnung der langen Zuleitungen herauszubekommen, bei der keine wirksame Ausstrahlung stattfindet. Als ich das erstemal zu der metallischen Umhüllung übergegangen war, hatte ich zufällig eine solche Anordnung getroffen, der Nullausschlag war verschwunden, und die Resonanzkurven in Luft und Wasser waren schön symmetrisch. Mit dieser Anordnung machte ich die meisten endgültigen Messungen. Mit der Zeit aber wurde die eine Röhre unbrauchbar und mußte ausgewechselt werden. Obwohl die Ersatzröhre äußerlich genau die gleiche war wie die vorige, war die Anordnung elektrisch nicht wiederzuerkennen; es trat ein erheblicher Nullausschlag auf, der erst nach vielem Leitungsverlegen und -zusammenfassen auf ein erträgliches Maß reduziert werden konnte. Der Metallkasten allein beseitigt also die

Strahlung nicht so restlos, wie ich nach den ersten Versuchen damit gedacht hatte. Sollte alles Probieren nichts nützen, so müßte man zu dem Radikalmittel greifen, den ganzen Sender samt allen Batterien metallisch einzukapseln. Daß der Hollmannsender in dieser Beziehung viel weniger Schwierigkeiten macht, ist bei seiner Beschreibung schon gesagt worden.

Es wurde schon erwähnt, daß die gemessenen DK.-Werte bei Vorhandensein direkter Strahlung zu groß ausfielen und welche Ausmaße dieser Fehler annehmen kann. Aber auch ein kleiner Nullausschlag, der die DK. des Wassers nur unerheblich fälscht, wird verhängnisvoll, wenn man zu Lösungen übergeht. Naturgemäß wird die Resonanzkurve um so mehr verschoben, je flacher sie ist, und zwar ist die scheinbare Vergrößerung der DK. gerade proportional der Leitfähigkeit. Man kann also zu der Auffassung verleitet werden, die Wirkung der Ionen bestehe in einer Erhöhung der DK. Als Beispiel sei eine Messung an Magnesiumsulfat erwähnt, die durch direkte Strahlung gefälscht ist und zeigt, wie groß die Fehler werden können. Das reine Wasser hatte die DK. (bei 17°) 81,43, eine zwar etwas große, aber doch immerhin noch nicht sehr fehlerhafte Zahl. Eine 0,0020-normale MgSO_4 -Lösung im selben Wasser ergab den Wert 82,8, eine 0,0038-normale ergab 84,25. Der Nullausschlag, der diesen Fehler herbeiführte, betrug etwa 5 Proz. des Ausschlags, den das Galvanometer im Maximum der Luftresonanzkurve zeigte. Um keinen merkbaren Fehler zu erzeugen, darf der Nullausschlag nicht über $\frac{1}{2}$ Proz. dieses Wertes steigen. Da die direkte Strahlung bei allen Methoden störend einwirken kann, die auf Resonanzbeobachtungen beruhen, so könnte sie sehr wohl der Grund sein, warum viele ältere Messungen fälschlich so starke Änderungen der DK., und zwar je nach dem Phasenverhältnis der beiden Schwingungen entweder Erhöhungen oder Erniedrigungen, ergeben haben.

Fehler der Kopplung

9. Ein Fehler, der bei genügender Aufmerksamkeit leicht zu vermeiden ist, der aber wohl auch bei manchen älteren Untersuchungen die Beobachtungen gefälscht haben mag, ist eine zu enge Kopplung zwischen Erreger (im Falle des Hol-

bornsenders Zwischenkreis) und Paralleldrachtsystem (bzw. Resonanzkreis bei Kondensatormethoden). Diesen Fehler hat wohl zuerst Zahn mit großer Klarheit diskutiert bei Gelegenheit (8) seiner Kritik der Untersuchungen von Walden, Ulich und Werner, die eine Kondensatormethode benutzten. Zahns Ausführungen gelten unverändert auch für die erste Drude'sche Methode. Wird das Lechersystem mit dem Erreger zu fest gekoppelt, so erniedrigt es dessen Wellenlänge durch Herabsetzen der Selbstinduktion, und zwar um so mehr, je geringer seine Eigendämpfung ist, je stärker es also mit-schwingt. Wird durch Lösen von Salzen die Dämpfung des Lechersystems vergrößert, so wird die Welle des Senders wieder länger, und man muß auch das Lechersystem ver-längern, um wieder Resonanz zu erhalten; dies bedeutet aber als Ergebnis der Messung eine herabgesetzte DK. Bei Kon-densatormethoden muß die Kopplung variiert werden, um fest-zustellen, ob der Fehler vorliegt; bei unsrer Methode geht es einfacher. Man kann sich leicht ausrechnen, daß infolge der zunehmenden Dämpfung mit wachsender Zahl der gemessenen Halbwellen in Wasser bzw. Lösung diese scheinbar immer länger werden müssen; nehmen wir einmal roh an, die Wellen-änderung des Senders beim Übergang vom Oberflächenmaxi-mum zum ersten Maximum in Wasser betrage b (ursprünglich sei die Welle a), beim Übergang zum zweiten Maximum noch einmal b usw., so wird die gemessene Länge des ersten Ab-schnitts in Wasser (n Brechungsquotient des Wassers) $\frac{a+b}{n} + b$, die des zweiten Abschnitts $\frac{a+2b}{n} + b$, des dritten $\frac{a+3b}{n} + b$ usw. Man hat daher an dem Längerwerden der Abschnitte nach unten ein Zeichen, das zu enge Kopplung anzeigt. Abgesehen davon also, daß man die Möglichkeit dieses Fehlers erkannt haben muß, bietet es keine Schwierigkeit, sein Vorhandensein zu erkennen und ihn zu beseitigen.

Röhrenfehler

10. Sind die beiden bisher besprochenen Fehler in der äußeren Apparatur begründet und daher zu beheben, so liegt die Quelle des dritten im Innern der Röhre und ist daher unserm Einfluß entzogen. Es sind dies winzige Unsauber-

keiten im Heizfadensystem der Röhre, die eine Inkonzanz des Heizstromes hervorrufen können. Sie traten bei allen mir zur Verfügung stehenden RS 5-Röhren mehr oder weniger stark auf; man kann aber natürlich das Glück haben, eine vollkommen tadellose Röhre zur Hand zu haben. Wie gesagt, sind die Inkonzanzen sehr klein, sie machen sich erst in der Emission der Röhren bemerkbar und ganz deutlich erst in der Schwingung selbst. Ein Präzisionsamperemeter, das 0,1 Proz. Änderung des Stromes noch anzeigte, genügte gerade, um im Heizkreis die Schwankungen noch zu sehen und dadurch zu zeigen, daß der Grund hierin lag. Um eine Genauigkeit der DK. von 1 Promille zu erreichen, muß die Halbwellenlänge bis auf 0,1 mm konstant sein. Da nun die relative Änderung der Welle $\frac{1}{10}$ der relativen Änderung des Heizstroms beträgt, wie ich (in Übereinstimmung mit Holborn) festgestellt habe, und da die benutzte Welle meist 2×135 cm lang war, so mußte die Schwankung der Welle also unter 0,1 Promille und die des Heizstroms unter 1 Promille liegen, d. h. unter 5 mA. Diese Konstanz war nicht jeden Tag zu erreichen. Es gab Tage, an denen die Röhren durchaus nicht konstant brennen wollten; an anderen Tagen aber stellte sich ein auf lange Zeit sehr konstanter Heizstrom ein. Nur die bei sehr konstantem Heizstrom ausgeführten Messungen sind im folgenden verwertet. Die durchschnittliche Schwankung der Welle betrug bei ihnen noch etwa 0,2 mm. Nach langem Gebrauch wird die Röhre immer schlechter, bis sie schließlich ganz unbrauchbar wird.

Den Fehler der Inkonzanz der Schwingung kennt der Hollmannsender nicht. Es war zwar von vornherein vorauszusehen, daß die modernen Röhren mit kleiner Heizleistung konstantere Schwingungen geben würden als die großen Senderröhren mit Wolframfaden und starker Wärmeentwicklung; aber meine Erwartungen wurden noch übertroffen. Die mit dem neuen Oszillator hergestellten Schwingungen sind praktisch als absolut konstant zu bezeichnen. Eine Änderung der Welle um 0,1 mm hätte sich auf den steilen Stellen der Resonanzkurven durch eine Ausschlagsänderung von 4 cm bemerkbar machen müssen; der Lichtzeiger rührte sich aber um keine 4 mm vom Fleck, die Schwankung der Welle lag also sicher unter 0,01 mm. Das ist $\frac{1}{20}$ der durchschnittlichen früheren Schwankungen.

D. Ausführung und Auswertung der Messungen

11. Das Meßprinzip der ersten Drudeschen Methode besteht bekanntlich darin, die Länge der stehenden Wellen einmal in der Luft und einmal in der Flüssigkeit zu messen. Das Verhältnis dieser Längen ist der elektrische Brechungsexponent der Flüssigkeit, sein Quadrat ist die Dielektrizitätskonstante.

Bevor mit der Messung der Wellenlängen begonnen werden konnte, mußte nach dem Einschalten der Röhrenheizung etwa eine Stunde gewartet werden, bis die Röhren sich eingebrannt hatten. Sobald sich eine genügende Konstanz hergestellt hatte, wurde bei der Holbornschaltung der Zwischenkreis auf Resonanz eingestellt, und die Messungen konnten beginnen.

Die Messung der Lufthalbwelle war sehr einfach. Die Luftbrücke stand meist fest, so, daß die Wasserbrücke in der Resonanzstellung in Luft soweit oben im Gefäß stand wie möglich, damit man nach unten Platz hatte zur Messung möglichst vieler Wasserhalbwellen. Mittels der Schlittenmikrometerschraube wurde dann auf Resonanz fein eingestellt und auf 0,1 mm die Stellung der Brücke abgelesen. Um festzustellen, welcher Brückenabstand einer bestimmten Ablesung am Nonius entsprach, wurde ein Glasstab, dessen Länge mittels eines genauen Maßstabes bis auf 0,1 mm bestimmt worden war, leicht zwischen die Brücken geklemmt und dann die untere Brücke langsam mittels der Mikrometerschraube des Schlittens *E* herunter bewegt, bis der Glasstab gerade umfiel; dann wurde der Nonius *F* abgelesen. Dies wurde mehrmals wiederholt und mußte immer das gleiche Resultat geben. Dieser Stellung des Nonius entsprach also ein Abstand der Brücken gleich der Länge des Stabes; hieraus und aus der bei Resonanz abgelesenen Einstellung des Nonius ergab sich ohne weiteres der Resonanzabstand der Brücken und damit die Lufthalbwelle. Bei den großen polierten Plattenbrücken war die Brückenverkürzung, wie ich wiederholt durch Messen zweier Halbwellen in Luft feststellte, so klein, daß ich sie vernachlässigen konnte, ohne in der DK. einen Fehler zu machen, der $\frac{1}{2}$ Promille überstieg. Überdies fällt dieser Fehler in der Differenz der DK. von Wasser und Lösung noch heraus. Daß die Glasröhrenkonstruktion, welche die untere Brücke trug, stabil genug war,

zeigte sich darin, daß bei guter Konstanz der Röhren eine wiederholte Einstellung auf Resonanz stets innerhalb der Fehlergrenze von 0,1 mm zu derselben Ablesung führte.

Um nun zu Messungen in Wasser überzugehen, wurde der Wasserspiegel im Gefäß durch Zugeben oder Ablassen von Wasser in die Ebene der sich in Resonanzlage befindenden Fläche der Wasserbrücke gebracht, d. h. in den Spannungsknoten der Schwingung verlegt. Bei diesen langen Wellen genügte vollkommen eine Einstellung auf $\frac{1}{2}$ mm, wie man es ohne besondere Hilfsmittel nach Augenmaß zustande bringt. Meist wurde überschüssiges Wasser abgelassen, bis der Spiegel gerade die Brücke berührte. Ich habe aber sogar einmal eine Messung mit um 5 mm zu hohem Wasserspiegel gemacht, ohne eine merkliche Änderung der Einstellungen in Wasser gegen diejenigen bei richtiger Lage des Wasserspiegels zu finden. War der Wasserspiegel eingestellt, so wurde die Wasserbrücke durch Verschieben des Glasstabes im Schlitten in die verschiedenen Resonanzlagen im Wasser gebracht, jedesmal wieder fein eingestellt und abgelesen. Bei jeder Ablesung, auch schon bei der in Luft, muß man mit Rücksicht auf den toten Gang der Schlittenverschiebung stets darauf achten, daß immer von der gleichen Seite her eingestellt wird; ich stellte immer von oben nach unten ein. Ferner erwies es sich, besonders wenn die Maxima wie in Lösungen sehr flach waren, als zu ungenau, auf diese selbst einzustellen; ich stellte daher rechts und links des Maximums auf den steilen Stellen der Resonanzkurve auf zwei Punkte gleichen Ausschlags ein und nahm das Mittel aus ihnen als Resonanzstellung. Schon bei Luftwellenmessungen ist dies Verfahren etwas genauer als die Einstellung auf Maximum; unbedingt nötig wurde es aber bei den Messungen in Lösungen, wo mitunter im Maximum der Galvanometerausschlag auf einige Millimeter Brückenverschiebung keine bemerkbare Änderung zeigte.

Um die kleinen Inkonzanzen bei Verwendung des Holborngenerators auszugleichen, wiederholte ich jede einzelne Messung drei- bis viermal hintereinander; bei Benutzung des neuen Oszillators beschränkte ich mich meist auf zwei Messungen. Da der Raum des Gefäßes eine Messung dreier Abschnitte in Wasser gestattete, ergaben sich so für die Wasser-

halbwelle jedesmal 9—12 (bzw. 6) Werte. Diese Häufung der Messungen und die Möglichkeit, die Welle immer wieder zu kontrollieren, war von großer Bedeutung für die Zuverlässigkeit des Endresultats. Sie war nur durch die angegebene rasch arbeitende Konstruktion der Wasserbrücke ermöglicht, mit ihr konnte ich eine ganze solche Meßreihe in einer halben Stunde erledigen, während ich mit einer zuerst angewandten Konstruktion, bei welcher die ganze Verschiebung der Brücke durch eine Mikrometerschraube ausgeführt wurde, etwa zehnmal länger gebraucht hatte.

Gerade für die Messungen in Elektrolyten war es unbedingt nötig, daß die Messung so rasch durchgeführt werden konnte. Wenn nämlich eine Lösung etwa einen Tag lang im Gefäß gestanden hatte, so ergab die Messung andere Werte der DK., und zwar meist größere. Wahrscheinlich hängt diese Veränderung mit einer langsamen chemischen Einwirkung der Lösung auf die Phosphorbronzedrähte zusammen, durch die die Lösung verunreinigt wird; denn in reinem Wasser trat sie niemals auf. Auf jeden Fall wird es hierdurch nötig gemacht, die Durchmessung einer Lösungsreihe innerhalb höchstens zwei Stunden auszuführen, und man sieht, wie die Zuverlässigkeit der Messung durch ihre möglichst schnelle Ausführung bedingt ist. Auf die Frage der zeitlichen Änderung der Werte kommen wir unten noch einmal zurück.

Die erhaltenen Abschnitte in Wasser oder Lösung müssen nun zu einem Mittel vereinigt werden. Würden wir einfach die Summe der drei Abschnitte durch 3 teilen, so wäre die zweite und dritte Einstellung wertlos. Die Methode der kleinsten Quadrate gibt für die gleichmäßige Benutzung von n Einstellungen $u_1 \dots u_n$ für das gesuchte Intervall I die Formel¹⁾

$$I = \frac{6 \left((n-1)(u_n - u_1) + (n-3)(u_{n-1} - u_2) \dots \right)}{n(n^2 - 1)}.$$

In unserm Fall ist $n = 4$, also folgt:

$$I = 6 \frac{(3(u_4 - u_1) + 1(u_3 - u_2))}{4 \cdot 15}$$

oder

$$I = 0,1 (3 \cdot (u_4 - u_1) + (u_3 - u_2)).$$

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik.

Mittels dieser Formel werden also die 4 Einstellungen jeder Messung zur Berechnung eines Mittels der Wasserhalbwelle benutzt. Die 3—4 sich so ergebenden Mittel werden auf normale Weise zu einem Hauptmittel vereinigt, das der Berechnung der DK. zugrunde gelegt wird. Zur Temperaturbestimmung diente ein Thermometer, das in $0,1^\circ$ geteilt war. Die Werte der DK. reduzierte ich immer auf 17° C. Bei Messung von Lösungen kam noch jedesmal die Leitfähigkeitsbestimmung hinzu, die zur Feststellung der Konzentration benutzt wurde.

Zur Veranschaulichung des Ganges einer Messung sei eine vollständige Meßreihe in Wasser mit den Einzelrechnungen angeführt.

Messung vom 5. Oktober 1926

	Spiegel in cm	1. Maximum in cm	2. Maximum in cm	3. Maximum in cm
1. Messung	195,20	210,09	225,05	239,93
2. „	195,18	210,12	225,10	239,99
3. „	195,20	210,14	225,02	239,95

Aus diesen Einstellungen wird nun nach obiger Formel das Mittel jeder Horizontalreihe abgeleitet:

$$0,1 (3 \cdot 44,73 + 14,96) \quad 14,92 \text{ cm}$$

$$0,1 (3 \cdot 44,81 + 14,98) \quad 14,94 \text{ „}$$

$$0,1 (3 \cdot 44,75 + 14,88) \quad 14,91 \text{ „}$$

Aus diesen drei Zwischenmitteln resultiert das Hauptmittel: **14,92 cm.**

Die Lufthalbwelle ergibt sich aus der Glasstabeichung des Nonius zu 134,20 cm. Daraus folgt der Brechungsexponent des Wassers zu 8,99, und die DK. zu 80,8.

Da die Temperatur $16,7^\circ$ betrug, ist der mittels des Drudeschen Temperaturkoeffizienten ($-0,36$ pro Grad) reduzierte Wert der DK. **80,7.**

Die Genauigkeit dieser Messung ist im Vergleich zur Gesamtheit meiner Messungen eine mittlere. Wenn man nach den Methoden der Fehlertheorie den mittleren Fehler berechnet, mit dem die aus diesen Daten gewonnene DK. behaftet ist, so ergeben sich 1,5 Promille. In einigen Fällen, wo die Glühkathodenröhren eine besonders gute Konstanz zeigten, sank dieser Fehler bis auf 0,5 Promille, in anderen stieg er auf 2 bis

3 Promille, es handelt sich dabei immer um die Messungen an reinem Wasser. Wären die Röhren vollkommen konstant, so könnte die Präzision noch erheblich gesteigert werden, besonders durch noch genauere Längenmessung, die bei Benutzung des Holbornsenders über 0,1 mm zu steigern natürlich keinen Sinn hatte. Der Hollmannoszillator dagegen würde sicher eine Genauigkeit der Wasserhalbwellenlänge von 0,01 mm zulassen, wenn man die Genauigkeit der Ablesung entsprechend verbesserte. Ich habe diese Verbesserung aber, um die Untersuchungen schneller abschließen zu können, nicht mehr angebracht, die mit dem neuen Oszillator erreichbare Genauigkeit ist also nicht ausgenutzt worden.

Eine Meßreihe in Lösungen wurde, wie schon erwähnt, sofort im Anschluß an die Wassermessung ausgeführt. Ich fügte dem Wasser jedesmal eine gemessene Menge starker Salzlösung bekannter Konzentration zu und rührte bis zur Konstanz der Leitfähigkeit mittels eines großen, aus einem Glasrohr gebogenen Rührers um. Dann wurde die Messung wie in Wasser durchgeführt. Die Genauigkeit nahm mit der Konzentration natürlich ab, da erstens die Kurven flacher und zweitens die Anzahl der meßbaren Abschnitte kleiner wurde; in den „stärksten“ Lösungen (0,005-n) war nur noch ein Abschnitt meßbar.

12. Es sind nun noch einige Worte nötig über das verwendete destillierte Wasser. Dieses lieferte ein elektrisch geheizter Destillationsapparat der Firma Mürrle-Pforzheim, bei dem ein Teil des im Gegenstrom durch den Dampf auf 100° erhitzten Kühlwassers gleich destilliert wird; der Überschuß des Kühlwassers läuft ab. Nach einiger Zeit des Betriebes liefert der Apparat kontinuierlich recht gutes Wasser. Merkwürdig ist, daß das Wasser mit einer Leitfähigkeit von $6 - 8 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ aus dem Apparat herausläuft (bei Zimmertemperatur) und erst dadurch, daß es etwa einen Tag lang an der Luft steht, auf eine Leitfähigkeit von etwa $1,5 \cdot 10^{-6}$ heruntergeht; diese Kuriosität ist auch nach einjährigem Betriebe noch nicht verschwunden. Ich habe feststellen können, daß diese Erniedrigung der Leitfähigkeit des Wassers unter Luftabschluß viel langsamer vonstatten geht, vielleicht fällt der Sauerstoff der Luft einen in geringer Menge gelösten Körper

aus, die Kohlensäure tut es jedenfalls nicht, denn Durchleiten von CO_2 beschleunigte die Reinigung nicht. Es kann auch sein, daß die anfängliche Leitfähigkeit durch einen flüchtigen gelösten Körper bedingt ist, der nachher an die Luft entweicht, denn bei dem kontinuierlichen Betrieb der Destillation gehen die im Leitungswasser enthaltenen flüchtigen Stoffe in das destillierte Wasser über.

E. Die Versuchsergebnisse
Mit dem Holborn-generator
Messungen in Wasser

13. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Messungen in reinem Wasser.

Tabelle 1

Datum	LHW cm	WHW cm	Temp. °	DK. bei 17°	Fehler ‰
5. 10. 1926	134,2	14,92	16,7	80,7	1
8. 10.	133,9	14,92	18,2	80,8	2
8. 10.	134,0	14,92	18,8	81,3	0,5
12. 10.	134,1	14,99	19,5	81,0	1
13. 10.	133,9	14,99	20,0	80,9	1
13. 10.	133,9	14,98	20,0	81,0	1
18. 10.	134,4	14,957	16,1	80,5	1
18. 10.	134,3	14,960	16,5	80,4	1
26. 10.	134,1	14,886	15,8	80,73	0,5
26. 10.	134,35	14,950	17,0	80,74	1,5
27. 10.	134,10	14,918	16,4	80,60	1,5
29. 10.	134,15	14,961	17,3	80,51	1,5
3. 11.	134,25	14,947	16,6	80,53	1,5
12. 11.	134,47	14,973	18,4	81,15	0,6
15. 11.	134,65	15,004	18,2	80,97	0,7
1. 12.	134,17	14,886	16,1	80,92	0,8
14. 2. 1927	135,57	14,954	14,3	81,22	1

Zu der Tabelle ist folgendes zu bemerken. Durch Klammern zusammengefaßt sind jeweils die Werte, die an demselben Destillat gefunden sind. Die hinter den Werten der DK. stehenden wahrscheinlichen Fehler sind aus den Einzelablesungen nach den Methoden der Fehlertheorie berechnet. Aus den Zahlen der Tabelle dürfte hervorgehen, daß auch gut destilliertes Wasser nicht stets die gleiche DK. hat; man sieht, daß abgesehen von der ersten Messungsgruppe, bei der wohl die erforderliche Übung noch etwas fehlte, die Werte jeder andern unter sich in guter Übereinstimmung stehen, daß dagegen die Gruppen untereinander sich ziemlich unterscheiden können; von 80,5 bis

81 kann die Schwankung sicher als reell gelten. Die Tatsache ist übrigens nicht neu, schon Drude hat bei seinen klassischen Messungen dieselbe Wahrnehmung gemacht. (9) Die Änderung mit der Wellenlänge ist ganz regellos, eine Dispersion im Gebiet dieser Wellen kommt also nicht in Frage.

Messungen an Rohrzuckerlösungen

14. Zur Prüfung meiner Apparatur auf ihre Empfindlichkeit gegen Änderungen der DK. stellte ich Versuche mit verdünnten Zuckerlösungen an, und zwar mit maximal 3,2proz. Lösung. Ich verwandte gewöhnlichen Handelszucker, der eine kleine Leitfähigkeitserhöhung des Wassers hervorrief. Tab. 2 gibt die Resultate wieder.

Tabelle 2

Substanz	Konzentration	Leitvermögen	Welle	DK. bei 17°
Wasser	—	$1,64 \cdot 10^{-6}$	134,1	80,60
Zuckerlösung	1,6 Proz.	$3,59 \cdot 10^{-6}$	134,0	80,04
„	3,1 Proz.	$6,05 \cdot 10^{-6}$	133,9	79,51

Fig. 12 ist die graphische Darstellung der Resultate. Wie man sieht, ist die Methode zum Nachweis und zur Messung dieser kleinen Änderungen durchaus brauchbar. Die Größe der Änderung ist mit den Resultaten der letzten Messungen an Zuckerlösungen von R. Fürth (10) und L. Kockel (11) in gutem Einklang.

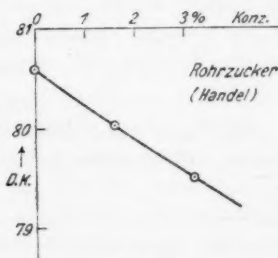


Fig. 12

Messungen an Salzlösungen

15. Ich habe einwandfrei nur zwei Salze untersucht, und zwar Kochsalz als Vertreter der schwach (in meinem Bereich überhaupt nicht) erniedrigenden und Kupfersulfat als Vertreter der stark erniedrigenden Salze, zufällig gerade dieselben, an denen auch Zahn (3) hauptsächlich Messungen gemacht hat.

Natriumchlorid
Tabelle 3

Substanz	Leitvermögen	Konzentration	Welle in cm	DK. bei 17°
Wasser	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0	133,9	81,0
NaCl-Lösung	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,00052-n	133,7	80,8
"	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,0015-n	133,7	81,1
"	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,0017-n	134,4	81,0
"	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,0032-n	134,4	81,2

Die Werte der Tabelle sind aus zwei verschiedenen Meßreihen gewonnen, von denen die zweite auf denselben Ausgangswert der DK. des Wassers wie die erste reduziert wurde, um beide miteinander vergleichen zu können.

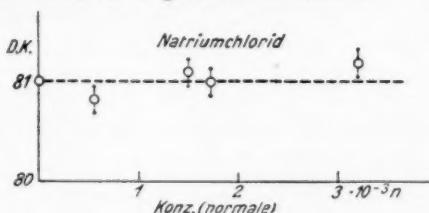


Fig. 13

Die graphische Darstellung dieser Tabelle ist Fig. 13. Sie zeigt, daß die Werte der DK. bis zu $3,2 \cdot 10^{-3}$ Normalität noch innerhalb der Fehlergrenze, die bei Lösungen ziemlich weit gesteckt werden muß, auf der Horizontalen durch 81 liegen. Um die etwaigen kleinen Änderungen messen zu können, müßte also die Methode viel empfindlicher sein.

Kupfersulfat

Am Tage dieser Messung brannten die Röhren besonders konstant, wie man an der geringen Streuung der Punkte sieht.

Tabelle 4

Substanz	Leitvermögen	Konzentration	Welle in cm	DK. bei 17°
Wasser	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0	134,17	80,92
CuSO ₄ -Lösung	$1,83 \cdot 10^{-4}$	0,00185-n	134,17	80,44
"	$3,18 \cdot 10^{-4}$	0,0036-n	134,18	79,70
"	$4,17 \cdot 10^{-4}$	0,0052-n	134,22	79,35

Die Tabelle enthält die einzige brauchbare Meßreihe, die ich ausgeführt habe. Sie ist graphisch dargestellt in Fig. 14.

Man findet also schon bei diesen Verdünnungen eine erhebliche Abnahme der DK., die die Fehlergrenzen weit überschreitet.

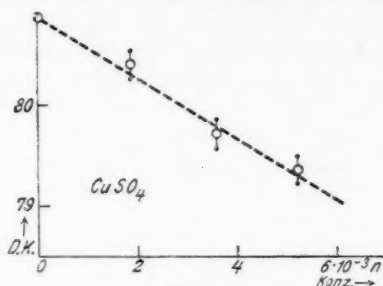


Fig. 14

Messungen mit dem Hollmannsender

16. Mit dem neuen Oszillator wurden nur einige Messungen ausgeführt, die eine willkommene Kontrolle der früheren liefern. Zugleich wurde versucht, die zeitliche Änderung der DK. beim Stehenlassen der Lösung etwas genauer zu untersuchen. Die Änderung trat z. B. bei NaCl-Lösung schon 1—2 Stunden nach Herstellung der Lösung (durch Zugabe konzentrierter Lösung zum Wasser im Meßgefäß) auf; es wurden dann bei verschiedenen Wellen ganz verschiedene DK.-Werte gemessen. Daß diese Veränderungen in keiner Weise auf die Apparatur, etwa auf geometrische Inhomogenitäten der Drähte, zu schieben waren, ging mit Sicherheit daraus hervor, daß in reinem Wasser nie etwas Derartiges gefunden wurde, selbst nachdem einmal unmittelbar vorher eine deutliche Kurve in Kochsalzlösung beobachtet war und die Drähte dann ohne Reinigung gleich zu einer Messung in Wasser gebraucht wurden. Es ist also als sichergestellt zu betrachten, daß die Ursache in der Lösung liegt. Fig. 15 stellt eine Kurve dar, die in frischer 0,002-normaler Kochsalzlösung aufgenommen ist. Bei den ersten fünf Punkten, die in der Reihenfolge, wie sie von links nach rechts aufeinander folgen, zeitlich in Abständen von je etwa $\frac{1}{3}$ Stunde aufgenommen worden sind, sieht man noch keine Änderung gegen die Gerade für Wasser, die miteingezeichnet ist. Dies bestätigt also zunächst, das schon mit dem Holborn-generator gewonnene Ergebnis, daß eine Änderung

der DK. durch Kochsalz bei dieser Konzentration mit unserer Apparatur nicht nachweisbar ist. Vom sechsten Punkt ab, also nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden, beginnt die Kurve stark zu steigen, zugleich streuen die Punkte sehr. Nach drei Tagen machte ich an derselben Lösung in demselben Wellenbereich Messungen, die Resultate sind in Fig. 16 dargestellt. Ich

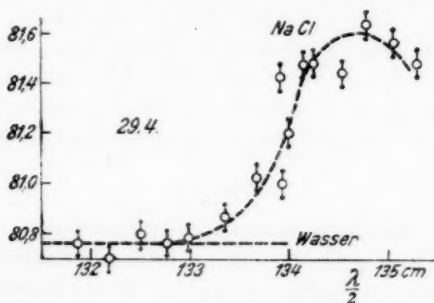


Fig. 15

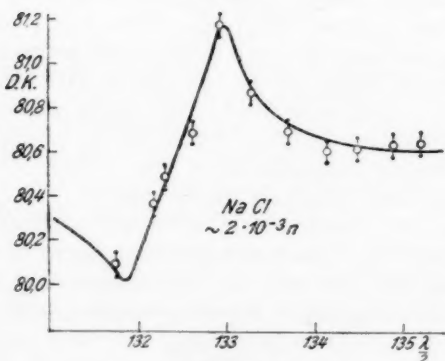


Fig. 16

glaubte zuerst, daß hier eine deutliche Abhängigkeit der DK. von der Wellenlänge, also eine Art Dispersion, zu erkennen wäre. Aber spätere Beobachtungen zeigten, daß dies nicht der Fall ist, weder geben zwei Lösungen, auch unter scheinbar gleichen Bedingungen, dieselbe Abhängigkeit von der Wellenlänge, noch selbst eine und dieselbe Lösung, wenn sie

an zwei verschiedenen Tagen untersucht wird. Es handelt sich offenbar um eine ganz regellose Streuung der Punkte, die möglicherweise durch die Bewegung der Brücke in der Lösung noch verstärkt wird. Es geht hieraus hervor, daß man jedenfalls bei Messungen nach der ersten Drudeschen Methode unbedingt so schnell verfahren muß, daß die Lösung nicht stundenlang in Kontakt mit den Metallteilen der Apparatur bleibt.

In Kupfersulfat verlaufen die Erscheinungen ähnlich. Fig. 17 zeigt zunächst die Gerade für Wasser mit dem Wert

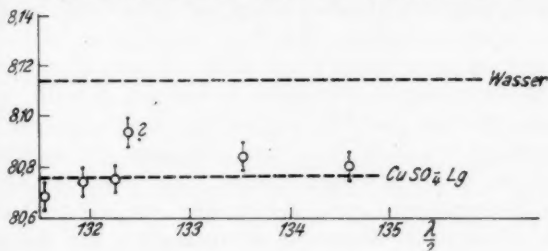


Fig. 17

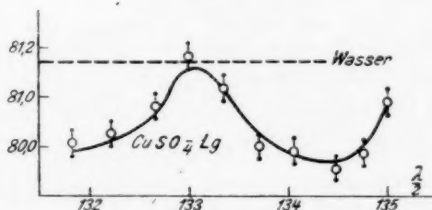


Fig. 18

der DK. 81,14, darunter mehrere in der frischen, etwa 0,002-normalen CuSO_4 -Lösung bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommenen Punkte, durch die man wohl eine Gerade mit dem Wert der DK. 80,76 zu legen berechtigt ist. Die somit gefundene Erniedrigung der DK. beträgt 0,37, aus der Geraden der Fig. 14 würde sich 0,6 ergeben, die Abweichung liegt bei dieser kleinen Konzentration noch innerhalb der Fehlergrenzen. Eine nach drei Tagen ausgeführte Messungsreihe, die in Fig. 18 dargestellt ist, zeigt auch in dieser Lösung unregelmäßige Schwankungen der DK.

Diskussion der Resultate

17. Was zunächst den negativen Befund an Kochsalzlösungen betrifft, so ist er in vollkommener Übereinstimmung mit den Resultaten, die Hellmann und Zahn in ihrer letzten Arbeit über diese Lösungen gewonnen haben (3). Extrapoliert man diese Messungen bis zu unseren Verdünnungen, so ergibt sich, daß die stärkste der von mir benutzten Lösungen höchstens eine Erniedrigung der DK. um 0,06 geben konnte, was innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Ich habe mein negatives Ergebnis übrigens schon vor Erscheinen der Zahnschen Arbeit gefunden. Mit dem Befund der letzten Veröffentlichung von Sack (4) ist unser Ergebnis unvereinbar. Den in dieser Arbeit gefundenen Änderungen der DK. würden in den stärksten von mir untersuchten Kochsalzlösungen Erniedrigungen von mehr als 1,5 Proz. der ganzen DK. entsprechen, von denen sich keine Spur ergeben hat. Auch die theoretischen Betrachtungen und Rechnungen von Hückel (12), in denen dieser aus Messungen elektromotorischer Kräfte die DK. von Salzlösungen ableitet, ergeben übrigens nur Effekte von der Größe, wie sie Zahn findet.

Der Vertreter der zweiten Salzgruppe, das Kupfersulfat, hat ein positives Resultat geliefert. Die molare Erniedrigung berechnet sich aus der Kurve zu rund 600 (prog-Äquivalent 300). Wir wollen die Beziehung zu den Zahnschen Resultaten herstellen durch eine Nebeneinanderstellung der beiden Kurven

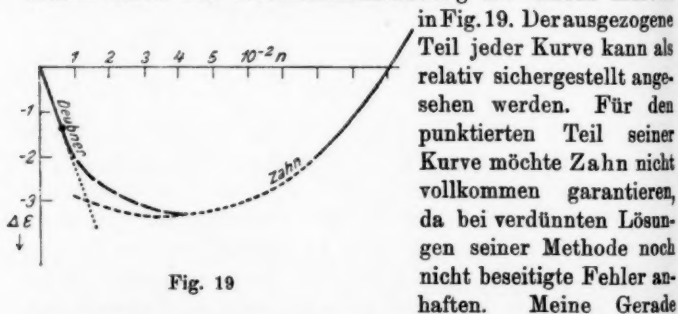


Fig. 19

in Fig. 19. Derausgezogene Teil jeder Kurve kann als relativ sichergestellt angesehen werden. Für den punktierten Teil seiner Kurve möchte Zahn nicht vollkommen garantieren, da bei verdünnten Lösungen seiner Methode noch nicht beseitigte Fehler anhaften. Meine Gerade ist punktiert fortgesetzt worden. Wir können wohl als verbindendes Glied die strich-punktierte Kurve legen. Man darf also sagen, daß meine Messungen in dem Gebiet äußersten Ver-

dünnungen sich an die Zahnschen Messungen in dem Gebiet konzentrierter Lösungen durchaus befriedigend anschließen.

Auch mit Kupfersulfat findet Sack wesentlich stärkere Erniedrigungen als wir. Aus seinen Zahlen berechnet sich eine molare Erniedrigung von etwa 1500. Auch diese Zahl ist mit unseren Messungen nicht in Einklang zu bringen. Mit den Zahnschen läßt sie sich allerdings ebensogut vereinigen wie die unsrige, da man mit Kurven jeder beliebigen Steilheit in die Zahnsche Kurve einmünden kann.

Was nun diesen Unterschied in den Ergebnissen von Sack und mir hervorbringt, ist schwer zu entscheiden. Wir erwähnten schon, daß auch Sommer (5) mit derselben Methode wie Sack ebenso starke Erniedrigungen gefunden hat. Vielleicht bedingen die verschiedenen Methoden die verschiedenen Ergebnisse, man könnte sogar daran denken, daß der große Unterschied der Frequenzen verantwortlich zu machen wäre, daß wir also schon bei ziemlich langen Wellen eine Art Dispersion finden müßten.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die nach der ersten Drudeschen Methode Messungen der DK. von Lösungen bis maximal 0,005 Normalität mit einer Genauigkeit von 1 Promille in Wasser, 2—3 Promille in den stärksten Lösungen auszuführen gestattet. Dabei wird besonders auf einen neuen von Hollmann angegebenen Kurzwellengenerator hingewiesen, der große Vorteile gegenüber dem Holbornsender bietet.

2. Die wichtigsten Fehlerquellen, bestehend aus der direkten Strahlung, der zu engen Kopplung und der Röhreninkonstanz, werden besprochen.

3. Die Meßergebnisse an Wasser, sowie an Rohrzucker-, Kochsalz- und Kupfersulfatlösungen werden mitgeteilt.

4. Eine neue, bisher wohl noch nicht bekannte Fehlerquelle wird darin gefunden, daß eine einigermaßen gut leitende Lösung, wenn sie längere Zeit mit den Metallteilen des Lecherschen Systems in Berührung gewesen ist, stark von den anfangs gefundenen Werten abweichende

und zugleich stark schwankende Ergebnisse liefert. Der Grund muß wohl eine Verunreinigung durch elektrolytische Produkte sein.

5. Es wird gezeigt, daß die Ergebnisse mit denen, die Hellmann und Zahn nach ihrer Dekrementmethode erhalten haben, im Einklang sind, nicht dagegen mit den Resultaten von Sack, der mit der Nernstschen Methode viel stärkere Erniedrigungen gefunden hat.

Diese Untersuchung ist ausgeführt in dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg. Für die Anregung zu dieser Arbeit, für die freundliche Überlassung aller nötigen Mittel des Instituts sowie für seine stete aufmunternde Teilnahme am Fortgang der Untersuchung möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Rat Mie, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis

- 1) P. Walden und O. Werner, Ztschr. f. phys. Chemie 111. S. 465. 1924.
- 2) O. Blüh, Phys. Ztschr. 27. S. 226. 1926.
- 3) H. Hellmann und H. Zahn, Ann. d. Phys. 80. S. 191. 1926; 81. S. 711. 1926.
- 4) H. Sack, Phys. Ztschr. 28. S. 199. 1927.
- 5) S. Sommer, Dissertation Berlin 1923.
- 6) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, Ztschr. f. phys. Chemie 116. S. 261. 1925.
- 7) P. Hollmann, Radio-Umschau, Heft 12, 1927.
- 8) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Ztschr. 27. S. 636. 1926.
- 9) P. Drude, Ann. d. Phys. 59. S. 17. 1896.
- 10) R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.
- 11) L. Kockel, Ann. d. Phys. 77. S. 417. 1925.
- 12) E. Hückel, Phys. Ztschr. 26. S. 124. 1925.

(Eingegangen 11. August 1927)

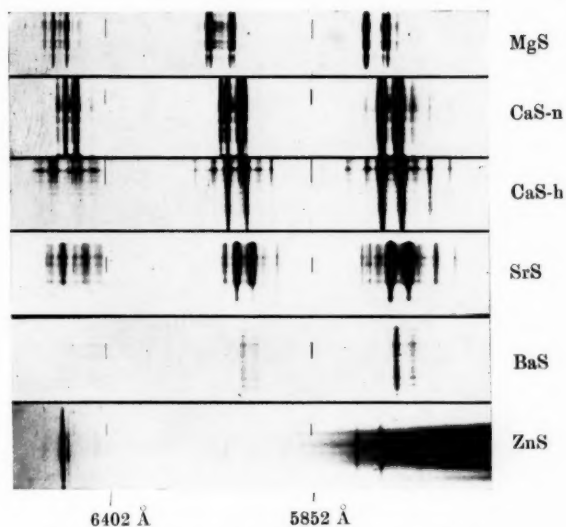


Bild 1. Spektren des Sm in Sulfiden bei $+20^\circ$

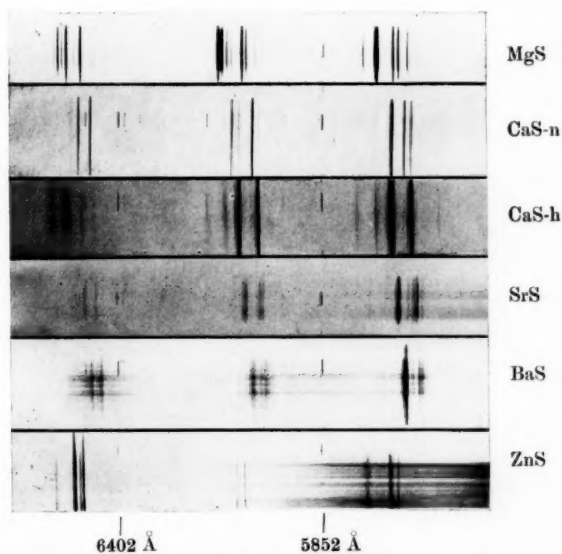


Bild 2. Spektren des Sm in Sulfiden bei -150°



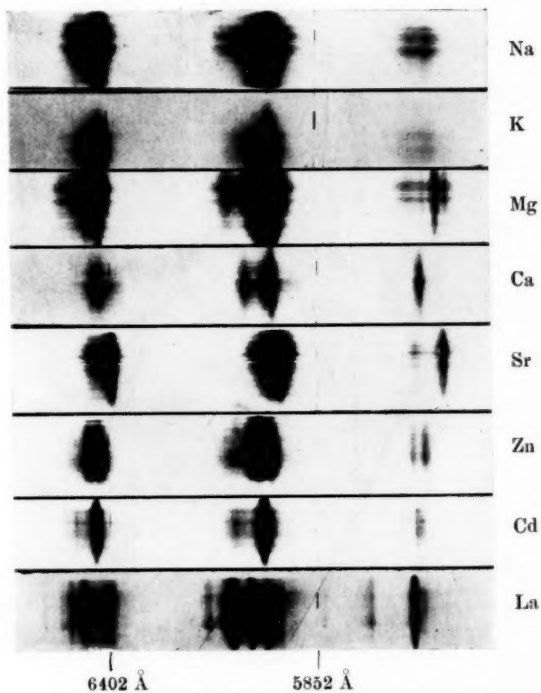


Bild 3. Spektren des Sm in Sulfaten bei $+20^{\circ}$



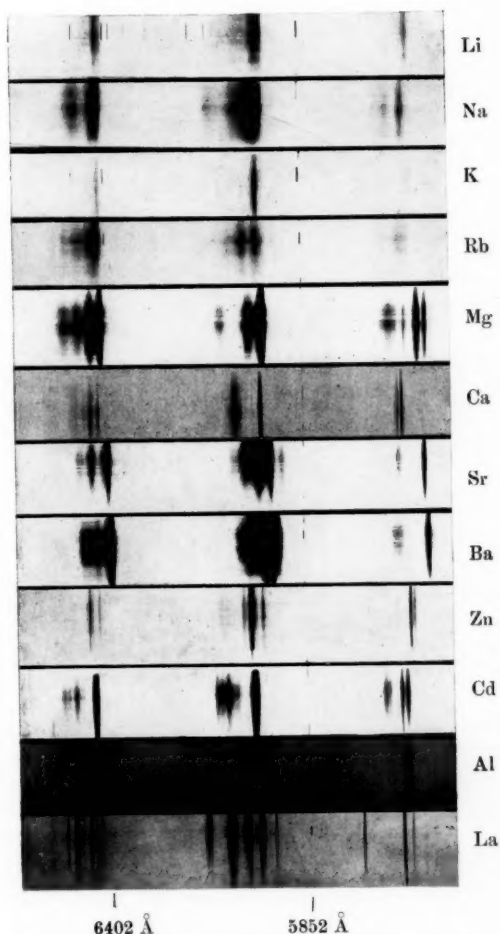


Bild 4. Spektren des Sm in Sulfaten bei -150°



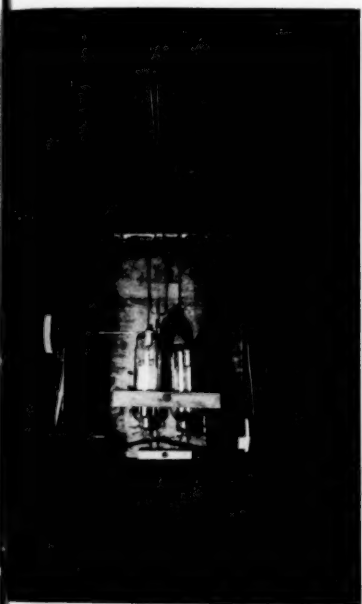


Fig. 6

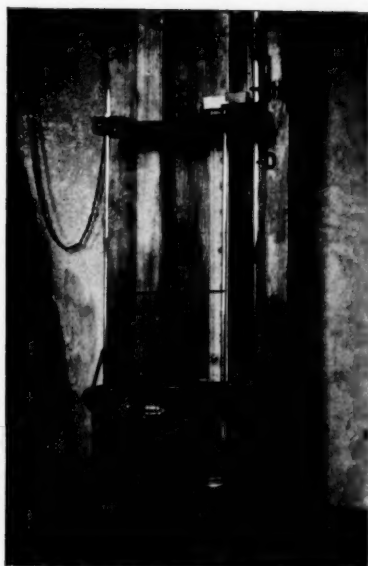


Fig. 10

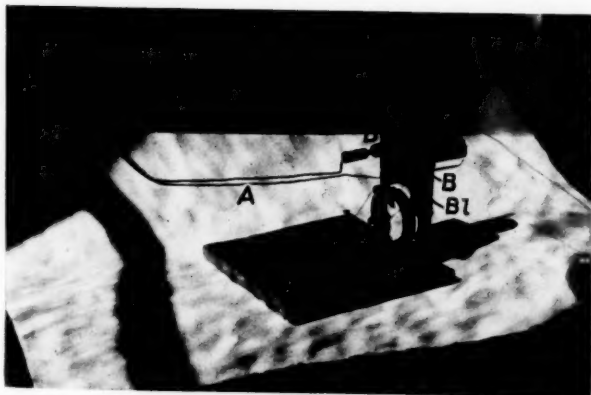


Fig. 8

A. Deubner